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
＜全講演要旨＞

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ことがありますのでご注意下さい。

公開日　2018 年 11 月 29 日

第 64 回　ポーラログラフィーおよび電気分析化学討論会

主催　日本ポーラログラフ学会
協賛　日本化学会，電気化学会，日本分析化学会
後援　壱岐市市役所　企画振興部観光商工課・地域振興推進課

会期　2018 年 11 月 22 日（木）～23 日（金）

討論会会場　壱岐の島ホール 1F 中ホール（1 会場）
（〒811-5133 長崎県壱岐市郷ノ浦町本村触 445 番地
壱岐の島ホール管理事務室　電話：(0920)47-4111）
http://www.iki-bunkahall.com
地図はこちら
http://www.iki-bunkahall.com/p6.html

交通　壱岐郷ノ浦港から徒歩 10 分
海・空から壱岐へのアクセスは下記のホームページを参照ください。
http://www.iki-bunkahall.com/p6.html
博多港–壱岐のアクセスは、下記の博多港 HP を参照ください。
フェリー乗船は先着順、ジェットフォイル（高速船）は要予約
http://port-of-hakata.city.fukuoka.lg.jp/guide/ferry/index.html

懇親会　2018 年 11 月 22 日（木）　18:00 から
会場　壱岐ステラコート太安閣
（〒811-5133 長崎県壱岐市郷ノ浦町本村触 760-1）
http://www.taiankaku.com
討論会会場から懇親会会場までのシャトルバスを出します。

討論主題　「異分野融合が切り拓く電気分析化学の未来」
壱岐島は、異文化交流の場であった小さいながらも存在感のある島です。電気分析化学を牽引して頂いた先人のおもい，これから開拓されつつある異分野融合の新領域のおもいを，壱岐島で語って頂きたいと思います。多くの発表，活発な討論の時間を設けるために，一般・学生発表のみの構成とします。また，ポスター発表のフラッシュプレゼン（1 分間/件）を新たに企画しました。

総会　11/22（木）13:00～13:30　　会員は全員，ご参加お願いします。

© 2018 The Polarographic Society of Japan

志方国際メダル・志方メダル授賞式　　11/22（木）13:30～14:00

受賞講演

志方国際メダル受賞講演　　11/22（木）14:00～14:45
尾関　徹　氏（兵庫教育大学大学院学校教育研究科）
「電気分析化学へのケモメトリックスの利用」

志方メダル受賞講演　　11/22（木）14:45～15:15
井上（安田）久美　氏（東北大学大学院環境科学研究科）
「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」

志方メダル受賞講演　　11/23（金）9:30～10:00
山崎　眞一　氏（産業技術総合研究所エネルギー・環境領域電池技術研究部門）
「燃料電池応用を指向した錯体系電極触媒の開発と解析」

一般発表形式（口頭またはポスター発表）

1) 口頭発表（一般講演 1 件 20 分[講演 15 分，質疑応答 5 分]，1G1−1G5, 2G1−2G4, 9 件）
（学生講演 1 件 15 分[講演 12 分，質疑応答 3 分]，2S1−2S10, 10 件）
液晶プロジェクターを使用します。発表にあたりパソコンをご持参ください。D-sub15pin 対応のみとなります。Mac などで変換コネクタが必要な方はお持ち下さい。

2) ポスター発表（フラッシュプレゼン 1 分，その後,ポスター発表 60 分，51 件）
（1 日目 1P01～1P25，　2 日目　2P01～2P26）
1 件当たり 縦 180 cm，横 120 cm（A0 サイズ）のスペースを確保します。昼食終了時までに掲示してください。所定の時刻までに必ず撤去してください（1 日目　ポスター発表終了後、2 日目　本会終了時まで）。
ポスター発表直前に、1 件あたり 1 分間（時間厳守）のフラッシュ発表をお願いします。11 月 16 日（金）までに，発表用の PDF（表紙を入れて 1～3 枚程度）を討論会世話人宛（masato@cc.saga-u.ac.jp）に添付してお送り下さい。パワーポイントは受け付けません。必ず PDF に変換してお送りください。

学生表彰　口頭とポスター発表をした学生の中からそれぞれ「優秀発表賞」を授与します。

参加登録費（当日、受付にてお支払いください）
予約登録：一般会員　8,000 円，学生　4,000 円，一般非会員　9,000 円
当日登録：一般会員　9,000 円，学生　5,000 円，一般非会員　10,000 円

懇親会費（当日、受付にてお支払いください）
予約登録：一般会員および一般非会員　7,000 円，学生　3,000 円
当日登録：一般会員および一般非会員　8,000 円，学生　4,000 円

締切
講演申込締切：　締め切りました　8 月 24 日（金）必着
講演要旨締切：　9 月 28 日（金）必着
参加予約申込締切：　9 月 28 日（金）必着

© 2018 The Polarographic Society of Japan

講演要旨作成方法（詳細は学会ホームページ　http://www.polaro.jp にも記載）

講演申込された方は，下記書式に従って講演要旨を作成の上，PDF ファイルとして，E-mail に添付して討論会世話人宛（masato@cc.saga-u.ac.jp）にお送り下さい。その際，添付ファイル名は，64-2018-●●●-△△.pdf として下さい。●●●には講演番号，△△には講演者の姓（半角ローマ字）が入ります。64-2018 は，2018 年の 64 回討論会を意味します。なお，講演番号は，要旨にも記載する必要があります。学会ホームページでご確認下さい。不明の場合は，討論会世話人あるいは学会本部にお尋ね下さい。

ファイル送信や PDF 化が困難な方は，討論会世話人あるいは学会本部にご相談下さい。

講演要旨書式（フォーマットの見本は，学会ホームページからダウンロードできます）

用紙設定	A4 用紙
余白	天地左右に 2.5 cm の余白（厳守，pdf を縮尺なしで印刷して確認）
講演番号	最上行･左寄せ，フォント: Times 系，20 pt，Bold
講演題目	講演番号の末尾文字から 1.5 cm 以上の間隔，フォント:ゴシック/Arial 系，22 pt 程度，Bold（2 行以上の場合，講演番号の下部は空白）
所属･氏名	講演題目の下に，所属は略称で（　）内に入れ，その後に著者名を記入（著者名にふりがなをつける）。著者が複数の場合，講演者氏名の前に○印，フォント:明朝/Times 系，12 pt 程度，plain
本文	図表を含め 1 枚以内，フォント: 明朝/Times 系，12 pt 程度，Plain

＊講演要旨は，11 月上旬に学会のホームページ（http://www.polaro.jp）に pdf としてアップされます。討論会終了後まではパスワードをかけており、討論会参加者のみがダウンロードしてご覧頂けます。討論会終了後はパスワードが外れ、オープンアクセスとなります。

参加予約申込方法

(1) 氏名，(2) 所属と連絡先（住所，電話/Fax 番号，E-mail アドレス），(3) 日本ポーラロ学会　会員・非会員の別，(4) 一般・学生の別，(5) 懇親会参加の有無を明記し，E-mail にて，討論会世話人宛（masato@cc.saga-u.ac.jp）にお送りください。

（2）お弁当の予約受付

会場からはコンビニや食事できるところが遠いために，お弁当を注文することにしました。幕の内弁当（500 円）を予約されたい方は，11 月 9 日までに世話人までご連絡ください。参加予約と同時でも結構です。直前の予約対応はできかねますので，ご注意ください。

入会申込方法

学会ホームページあるいは巻末にある申込用紙に必要事項を記載の上，学会本部宛にお送りください。年会費: 一般 4,000 円

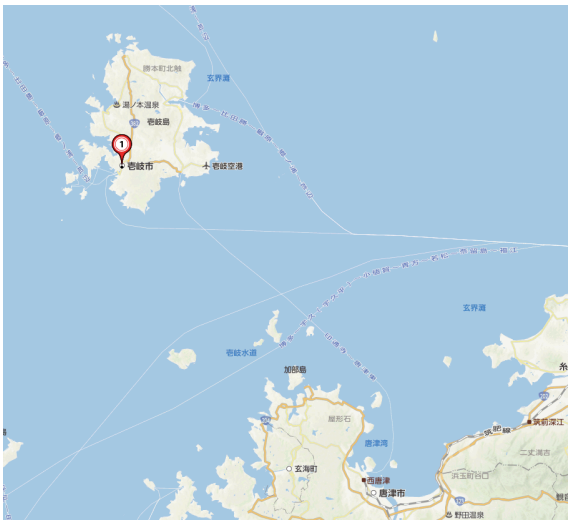
© 2018 The Polarographic Society of Japan

討論会世話人

冨永 昌人（とみなが まさと）
〒840-8502　佐賀県佐賀市本庄町 1 番地
佐賀大学教育研究院自然科学域工学系
Tel&fax: 0952-28-8561
E-mail:　masato@cc.saga-u.ac.jp

学会事務局

〒606-8502　京都市左京区北白川追分町
京都大学大学院農学研究科応用生命科学専攻内
電話：075-753-6393　, FAX：075-753-6456
E-mail：kitazumi.yuki.7u@kyoto-u.ac.j



© 2018 The Polarographic Society of Japan

口頭・ポスター発表　プログラム

志方国際メダル受賞講演（1J1） 45分（交代時間を含む）

志方メダル受賞講演（1J2, 2J1） 30分（交代時間を含む）

一般講演の口頭発表（#G#） 20分（討論5分・交代時間を含む）

学生口頭発表（#S#）15分（討論3分・交代時間を含む）

ポスターのフラッシュプレゼン1分

ポスター発表（1日目：1P#、2日目：2P#、学生発表：＃P#*） 60分

＊ポスター掲示用のボードは，縦180 cm×横120 cmです。

1日目　11月22日（木）

午前 9：20～　受付開始（中ホール前）

時間割	講演番号 （座長）	講演者 （所属）	講演題目
10:00～10:20	1G1 （西　直哉）	上原章寛[1]、S.G. Booth[2]、S.Y. Chang[3]、今井崇人[4]、S.L.M Schroeder[3,5]、R.A.W. Dryfe[6] （[1]量研機構、[2]グラスゴー大、[3]ダイアモンドライトソース、[4]龍谷大、[5]リーズ大、[6]マンチェスター大）	液液界面イオン移動ボルタンメトリーを用いたナノ粒子合成過程における金イオンのスペシエーション
10:20～10:40	1G2 （西　直哉）	Jun Yang、Jie Tao、 〇Naotoshi Nakashima （九州大カーボンニュートラルエネルギー国際研究所）	A comparative study of iron phthalocyanine electrocatalysts supported on different nanocarbons for oxygen reduction reaction
10:40～11:00	1G3 （西　直哉）	〇青木幸一[1]、陳　競鳶[2]、Frank Marken[3] （[1]電気化学博物館、[2]福井大学、[3]University of Bath）	細孔を通るイオン流の整流作用の理論
11:00～11:20	1G4 （西　直哉）	〇垣内　隆[1,2]、中野慶二[1]、小松原滉太[1]、山本雅博[1]、村上　良[1] （[1]甲南大学理工学部、[2]pH 計測科学ラボラトリー）	イオン液体塩橋付き銀塩化銀電極の電位差滴定への応用とイオン液体の精密合成法の提案
11:20～11:40	1G5 （西　直哉）	〇樋上照男、山本紗綾香 （信州大理化）	油水分離系（ECSOW系）を用いたフラーレンの光化学反応による自発的水素ガス発生
11:40～13:00	昼食		
13:00～14:00	総会、授賞式 （大堺会長、前田編集理事、堀田庶務理事、北隅会計理事、巽広報理事）		
14:00～14:45	1J1 （加納健司）	尾関　徹 （兵庫教育大院）	志方国際メダル受賞講演 「電気分析化学へのケモメトリックスの利用」
14:45～15:15	1J2 （安川智之）	井上（安田）　久美 （東北大院環境科学）	志方メダル受賞講演 「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」
15:15～15:45	ポスターフラッシュプレゼン（1P01～1P25） （吉田裕美）		

© 2018 The Polarographic Society of Japan

15:45～16:45	ポスター発表（1P01～1P25）
	移動（シャトルバス）、休憩
18:00～19:30 （～20:00）	懇親会

２日目　11月２３日（金）

午前 ９：０５～　受付開始（中ホール前）

時間割	講演番号 （座長）	講演者 （所属）	講演題目
9:30～10:00	2J1 （大堺利行）	山崎　眞一 （産総研エネルギー・環境領域 電池技術研究部門）	志方メダル受賞講演 「燃料電池応用を指向した錯体系電極触媒の開発と解析」
10:00～10:15	2S1 （巽　広輔）	○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] （[1]京工繊大院工芸科学、 [2]東北大多元研）	イオンと電子の膜透過共役の時間的･空間的特性の電気化学的考察
10:15～10:30	2S2 （巽　広輔）	○染川直紀、枝　和男、大堺利行 （神戸大院理）	非ボルン型溶媒和モデルを用いる油水界面での吸着反応の予測
10:30～10:45	2S3 （巽　広輔）	○名原真人、山本翔、西山嘉男、永谷広久、井村久則 （金沢大院自然科学）	液液界面における凝集誘起発光性色素の分光電気化学応答
10:45～11:00	2S4 （巽　広輔）	○石木健吾、齊藤真希、大本菜月、椎木　弘 （阪府大院工）	Shewanella oneidensisが放出する電子の定量的評価
11:00～11:10	休憩		
11:10～11:25	2S5 （北隅優希）	○齊藤真希[1]、富山智大[1]、松井響平[2]、野田達夫[2]、椎木　弘[1] （[1]阪府大院工、[2]阪府大高専）	金ナノ粒子を用いたフレキシブル電極の電気化学的特性評価
11:25～11:40	2S6 （北隅優希）	○王 博、田原弘宣、相樂隆正 （長崎大院工）	ビオロゲンの酸化還元で駆動するヒドロゲルの電気化学
11:40～11:55	2S7 （北隅優希）	○小林 勇介、小山 宗孝 （京都大院工）	パラジウム･ニッケル複合材料の作製と電気化学応答特性
11:55～13:00	昼食		
13:00～13:15	2S8 （山本雅博）	○日比野佑哉、河井翔太、北隅優希、白井理、加納健司 （京都大院農）	直接電子移動型の酵素触媒電極反応特性の向上を志向したタンパク質工学的アプローチ
13:15～13:30	2S9 （山本雅博）	○岡田拓也、巽広輔 （信州大理）	液状炭素電極を用いるポーラログラフィーの微量分析への展開

© 2018 The Polarographic Society of Japan

13:30～13:45	2S10 （山本雅博）	○有谷一志[1]、Madhumita Chatterjee[2]、Goutam K. Lahiri[2]、James Taylor[3]、Frantisek Hartl[3]、谷津大気[4]、石谷治[4]、芳賀正明[1] （[1]中央大院理工、[2]Indian Institute of Technology (IIT) Bombay, India Univ. Reading、[3]UK、[4]東工大院）	インジゴ誘導体配位子を有する新規ルテニウム錯体の電気化学およびCO_2還元への応用
13:45～13:55	休憩		
13:55～14:25	ポスターフラッシュプレゼン（2P01～2P26） （永谷　広久）		
14:25～15:25	ポスター発表（2P01～2P26）		
15:25～15:45	2G1 （白井　理）	○上松太郎[1]、輪島知卓[1]、Sharma Dharmendar Kumar[2]、平田修造[2], 山本剛久[3]、亀山達矢[3]、Vacha Martin[2]、鳥本　司[3]、小谷松 大祐[4]、桑畑　進[1] （[1]大阪大学大学院工学研究科、[2]東京工業大学、[3]名古屋大学大学院工学研究科、[4]日亜化学工業）	界面・表面制御による$AgInS_2$/GaSxコア／シェル量子ドットからのバンド端発光
15:45～16:05	2G2 （白井　理）	○陳　競鳶[1]、青木幸一[2]、唐鵬[1] （[1]福井大、[2]電気化学博物館）	溶媒の混合比により変化する電極｜溶液の二重層インピーダンス
16:05～16:25	2G3 （陳　競鳶）	○城間 純、藤原 直子、山崎 眞一、朝日 将史、永井 つかさ、五百蔵 勉 （産総研電池技術研究部門）	伝送線モデル(TLM)による多孔質電極の表現と拡散現象の表現の結合
16:25～16:45	2G4 （陳　競鳶）	加地麻衣子、○白井 理、北隅優希、加納健司 （京都大院農）	チャネル機能を模擬した液膜セルを用いた神経伝導メカニズム−電位および電流固定法の問題点と外部電気刺激−
16:45～17:15	「優秀発表賞」（ポスター発表、口頭発表）表彰式		

© 2018 The Polarographic Society of Japan

ポスター発表　1日目（11月22日）（学生の発表には番号に*印が付いています）

発表番号	タイトル	発表者	所属
1P01*	レドックス活性イオン液体のエレクトロクロミズム	○浦中宗聖、田原弘宣、相樂隆正、村上裕人	長崎大院工
1P02*	シュワネラ菌の電子生成における有機酸の影響	○大本菜月、石木健吾、椎木　弘	阪府大院工
1P03*	塩化金酸水溶液で処理したチタン電極の電気化学応答	○寺澤 大貴、小山 宗孝	京都大院工
1P04*	ケギン型ポリオキソメタレートイオンの骨格形成反応の研究	○山川皓由[1]、高崎亜希[1]、枝和男[1]、大堺利行[1]、中嶋隆人[2]	[1]神戸大院理 [2]理化学研究所計算科学研究センター
1P05	アプタマー修飾微粒子の誘電泳動挙動による混ぜるだけの簡易センサの開発	○安川智之、岡崎　仁、鈴木雅登	兵庫県大院物質理学
1P06*	薬物の膜輸送に関する電気分析化学的解析	○高石雅貴、白井理、北隅優希、加納健司	京都大院農
1P07	酸素存在下でのヒドロゲナーゼ触媒活性の解析	○窪田慎太郎[1]、松浦滉明[2]、西川幸志[2]、樋口芳樹[2]	[1]兵庫県大産学連携 [2]兵庫県大院生命
1P08*	非ボルン型溶媒和モデルを用いた2H,3H-デカフルオロペンタン／水界面でのイオン移動ギブズエネルギーの解析	◯加藤岳志[1]、植松 宏平[2]、黒田康裕[2]、片野 肇[2]、枝 和男[1]、大堺利行[1]	[1]神戸大院理 [2]福井県大生物資源
1P09	電気化学検出超臨界流体クロマトグラフィーの測定精度評価へのISO 11843-7の適用	○小谷　明[1]、山本法央[1]、林譲[2]、袴田秀樹[1]	[1]東京薬大薬 [2]FUMI理論研究所
1P10*	汚染土壌浄化用海綿状硫黄含有鉄粉の電気化学的特性	○佐藤亮太[1]、鎌田雅美、長友重紀、中谷清治	[1]筑波大数理物質 [2]DOWAエコシステム
1P11*	固定化ビオロゲンメディエーターを用いた亜セレン酸還元反応の検討	○小倉康寛、今林慎一郎	芝浦工大院
1P12	帯電した貫通孔中の電解質溶液の電気特性	○北隅優希[1]、白井理[1]、山本雅博[2]、加納健司[1]	[1]京都大院農 [2]甲南大理工
1P13	サイクリックボルタンメトリーによる抗酸化剤のDPPHラジカル捕捉反応過程の追跡	○堀田弘樹、松本健嗣、田中晴之	神戸大院海事
1P14	Ru錯体薄膜によるプルシアンブルーナノ結晶への電子移動およびイオン移動の制御	井出充俊、佐藤弘章、○芳賀正明	中央大理工
1P15*	銀微粒子電極を用いたハロゲン化物イオンの薄層クーロメトリー	○杉本啓伍、長谷部万希、吉田裕美、前田耕治	京工繊大院工芸科学
1P16	比誘電率が電極界面近傍でバルクの値から小さくなると電位・キャパシタンスにどの程度影響をあたえるのか？	○山本雅博	甲南大理工
1P17*	脂質二分子膜を介した複数イオンの同時膜透過-膜透過電流と膜透過蛍光シグナルに基づく解析-	○大松照政[1]、堀　貴翔[1]、吉田裕美[1]、福山真央[2]、前田耕治[1]	[1]京工繊大院工芸科学 [2]東北大多元研
1P18*	セルロースナノファイバを用いた破れない金箔の作製と物性評価	○富山智大、齊藤真希、椎木 弘	阪府大院工

© 2018 The Polarographic Society of Japan

1P19*	Au(111)電極/水溶液界面におけるN-アルキルピリジニウムのアニオンと協奏した吸着	○石井 宏郁、相樂隆正	長崎大院工
1P20*	Study of Organic Inhibitor Addition from Bawang Tiwai Leaves Extract (Eleutherine americana Merr.) for API 5L Steel in 3.5% NaCl	○Shaimah Rinda Sari、Yunita Trian、Sulistijono	Kalimantan Institute of Technology, Indonesia
1P21*	自発的膜電位振動系と非振動系の共役	○松本光広[1]、南井一志[2]、吉田裕美[2]、前田耕治[2]	[1]京工繊大工芸科学 [2]京工繊大院工芸科学
1P22*	有機－無機ハイブリッドマイクロビーズの開発	◯岩本　晃太、Nguyen Q. Dung、椎木　弘	阪府大工
1P23*	微生物を活用した「泥の電池」のカーボンアノードにおける電子授受反応の解析	○音谷隼平、冨永昌人	佐賀大院工
1P24*	イオン移動ボルタンメトリーを用いるナフィオン膜イオン透過性の評価	○深谷好芳、吉田匡志、吉田裕美、前田耕治	京工繊大院工芸科学
1P25	オンチップ液体クロマトグラフィーのための電気化学検出器の開発－電極設計への幾何形状からのアプローチ	○石田晃彦[1]、西山慶音[2]、干川晃生[2]	[1]北大院工 [2]北大院総合化学

ポスター発表　２日目（11月23日）（学生の発表には番号に*印が付いています）

発表番号	タイトル	発表者	所属
2P01*	水素吸蔵金属パラジウムを基盤電極とするpHセンサの特性評価と設計	○徐克彬、北隅優希、加納健司、白井理	京都大院農
2P02*	イオン移動ボルタンメトリーと非ボルン型溶媒和モデルに基づく薬剤吸収の評価	○吉田絵里奈、大堺利行	神戸大院理
2P03	ケギン型ポリタングステン酸イオンの電気化学的研究5：仮想原子を用いた量子化学計算による検討	高崎　亜希[1]、○枝　和男[1]、大堺利行[1]、中嶋隆人[2]	[1]神戸大院理 [2]理化学研究所計算科学研究センター
2P04	Eu(III)およびTb(III)錯体の電子状態と電気化学発光特性	○石松亮一、國澤栄里、中野幸二、今任稔彦	九州大院工
2P05	溶融ホウケイ酸ガラス中におけるFeの酸化還元挙動	○永井 崇之[1]、金子 耕士[2]、元川 竜平[2]、岡本 芳浩[2]、芳賀 芳範[3]	[1]日本原子力研究開発機構再処理廃止措置技術開発 [2]日本原子力研究開発機構物質科学 [3]日本原子力研究開発機構先端基礎
2P06*	液液界面におけるPAMAMデンドリマーと水溶性8-キノリノール錯体の分子間相互作用	○金井祥平、永谷広久、西山嘉男、井村久則	金沢大院自然科学
2P07*	Enterohemorrhagic E. coli O157 recognition by molecular imprinting copolymer	○ Nguyen Quang Dung、岩本 晃太、木下 隆将、椎木 弘	阪府大院工
2P08*	直接電子移動型酵素電極反応のための金電極陽極酸化法の提案	○高橋優依、阪井研人、北隅優希、白井理、加納健司	京都大院農
2P09*	単層カーボンナノチューブ上に合成した含窒素カーボンの酸素触媒還元反応	○鷹取拓弥、冨永昌人	佐賀大院工

© 2018 The Polarographic Society of Japan

2P10*	イオン液体塩橋の電位安定化のためのイオン液体相疎水化の試み	○川本拓実[1]、垣内隆[2]、山本雅博[3]、	[1]甲南大院自然 [2]pH計測科学研究所 [3]甲南大理工
2P11	固体電解質で被覆したモデル電極上での酸素電極反応の反応分布解析	池澤篤憲、○宮崎晃平、福塚友和、安部武志	京都大院地球環境
2P12*	流動炭素粉末電極を用いるKenrick型ボルタ電位差測定	○吉村 まな美、巽 広輔	信州大理
2P13	インピーダンス法による電解析出したウラン化合物の電気化学的特性の評価	○大内和希、音部治幹、北辻章浩	日本原子力研究開発機構
2P14*	PCETを示すRu錯体とプロトン伝導性ポリマーのヘテロ接合系での電気化学特性とその応用	○比留間友亮[1]、長尾祐樹[2]、芳賀正明[1]	[1]中央大院理工 [2]北陸先端科技大学院大
2P15*	電気化学発光を利用したエマルション溶液の不均一性の評価	○廣瀬健人、吉田裕美、前田耕治	京工繊大院工芸科学
2P16*	ITO電極上にDNAと共固定した金ナノ粒子の状態および電気化学的挙動の追跡	○森 勇気、田原弘宣、相樂隆正	長崎大院工
2P17	液液界面でのイオンの分配理論を脂質二分子膜系に適用できるか？	村上宏司[1]、堀貴翔[1]、宮城政弘[1]、福山真央[2]、○吉田裕美[1]、前田耕治[1]	[1]京工繊大院工芸科学 [2]東北大多元研
2P18*	HCl-NaCl混合電解質水溶液中の水素イオン活量の混合比依存性に対するイオン強度効果	○大西 佑貴[1]、垣内 隆[2]、山本 雅博[3]、村上 良[3]	[1]甲南大院自然 [2]pH計測科学ラボラトリー [3]甲南大理工
2P19*	ITO電極へのAuナノ粒子の固定化過程ダイナミクスと電位制御効果	○今村 暢、田原弘宣、相樂隆正	長崎大院工
2P20*	3電極一体チューブ型セルを用いるハロゲン化物イオンの分別定量	○大西彩由佳[1]、長谷部万希[2]、杉本啓伍[2]、吉田裕美[2]、前田耕治[2]	[1]京工繊大工芸科学 [2]京工繊大院工芸科学
2P21	蛍光分子プローブを用いるイオン液体界面の粘性評価の試み	山澤隆史[1]、天野健一[1]、作花哲夫[1]、堀田弘樹[2]、○西　直哉[1]	[1]京都大院工 [2]神戸大院海事
2P22*	2種の酵素電極反応共役による水素/ギ酸相互変換系の構築とその熱力学的考察	○足立　大宜、北隅　優希、白井　理、加納　健司	京都大院農
2P23*	微生物を活用した「泥の電池」の発電量に及ぼすアノード極における界面活性剤の添加効果	○大村佳菜子[1]、音谷隼平[2]、冨永昌人[2]	[1]佐賀大理工 [2]佐賀大院工
2P24*	全電解-HPLCによるポリフェノール電解酸化機構の比較	○松本健嗣[1]、堀田弘樹[1]、木村行宏[2]、大堺利行[3]	[1]神戸大院海事 [2]神戸大院農 [3]神戸大院理
2P25*	CO_2-captured アルカノールアミン水溶液からの電気化学的CO_2回収法の評価	○筒井源文、梅木辰也、冨永昌人	佐賀大院工
2P26	Pt/Pd/Cコアシェル触媒上における酸素還元活性の温度依存性評価	○山本健太郎[1]、劉　辰[1]、内山智貴[1]、高尾直樹[2]、今井英人[2]、片山翔太[3]、菅原生豊[3]、篠原和彦[3]、内本喜晴[1]	[1]京都大学 [2]日産アーク [3]FC-Cubic

© 2018 The Polarographic Society of Japan

講演要旨集

以下の講演番号順になっています。

J：志方国際メダル受賞講演　1J1

　志方メダル受賞講演　1J2, 2J1

G: 一般講演　1G1~1G5, 2G1～2G4

S: 学生講演　2S1～2S10

P: ポスター発表　1P01～1P25, 2P01～1P26

© 2018 The Polarographic Society of Japan

J：志方国際メダル受賞講演　1J1

志方メダル受賞講演　1J2

志方メダル受賞講演　2J1

© 2018 The Polarographic Society of Japan

1J1　　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。

© 2018 The Polarographic Society of Japan

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

（東北大院環境）○井上久美（いのうえくみ）

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，数十ミクロン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 1 EU/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 5 EU/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．

© 2018 The Polarographic Society of Japan

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) 山崎眞一（やまざきしんいち）

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。

© 2018 The Polarographic Society of Japan

G: 一般講演

1G1~1G5

2G1～2G4

© 2018 The Polarographic Society of Japan

1G1　液液界面イオン移動ボルタンメトリーを用いたナノ粒子合成過程における金イオンのスペシエーション

（量研機構[1]・グラスゴー大[2]・ダイアモンドライトソース[3]・龍谷大[4]・リーズ大[5]・マンチェスター大[6]）　○上原章寛[1], S.G. Booth[2], S.Y. Chang[3], 今井崇人[4], S.L.M. Schroeder[3,5], R.A.W. Dryfe[6]

【緒言】　サイズの小さい金ナノ粒子を合成するために、金イオンおよび保護剤 (HSR)としてアルカンチオールを含む有機相(Org)と、還元剤を含む水相(W)が用いられている。ところが、ナノ粒子の粒子サイズや粒子数は、HSR の種類や濃度、有機溶媒の種類、反応時間によって異なることが知られているが、その原因は明らかになっていない。そこで演者らは、反応過程で変化する金イオンの化学状態（錯イオン）に注目した。合成に用いる Au(III)(tetrachloroaurate ion : $AuCl_4^-$) は、W の pH、相関移動触媒として用いる tetraoctylammonium bromide (TOA^+Br^-)、HSR として用いる 1-dodecanethiol によって、加水分解、配位子置換、還元されることが予測される。本研究では、それぞれのイオン種について液液界面イオン移動ボルタンメトリーを用いて分別定量し、反応過程を明らかにするとともに、これらのイオンの生成よってナノ粒子の粒径に及ぼす影響を検討した。

【実験】　加水分解反応：$AuCl_4^-$ の W 中での安定性を調べるために、pH や Cl^- 濃度の異なる W と 1,2-dichloroethane (DCE) 界面でのボルタモグラムを測定した。配位子置換反応 : DCE 中の TOA^+Br^- の Br^- との交換反応によって W から DCE へ移動した $AuCl_4^-$ について調べた。$AuCl_4^-$ と TOA^+Br^- を DCE 中に共存させてイオン移動ボルタモグラムを測定した。還元反応 : Org 中における $AuCl_4^-$ あるいは $AuBr_4^-$ と HSR の反応性について調べるために、$AuCl_4^-$ あるいは $AuBr_4^-$ と HSR を含む DCE と W の界面でのイオン移動ボルタモグラムを測定した。

【結果と考察】　加水分解反応： $AuCl_4^-$の Cl^- が OH^- に逐次に置換され加水分解し、加水分解が進むとともにイオン移動電位が負電位にシフトした。$AuCl_4^-$を W 中で保持するために必要な pH 及び Cl^- 濃度を見積もった。配位子置換反応：$AuCl_4^-$ の移動電位が TOA^+Br^- 濃度に依存して正電位にシフトした。約 4 当量の TOA^+Br^- を添加した時、$AuBr_4^-$ の移動電位にほぼ一致したことから、$AuCl_4^-$ の Cl^- が Br^- に置き換わり $AuBr_4^-$ を生成していることが分かった。ナノ粒子の合成過程において本来、TOA^+Br^- は $AuCl_4^-$ を Org に移動させるためにのみ使用されていたが、TOA^+Br^- の添加量によって配位子置換反応も生じていることを明らかにした。還元反応: $AuCl_4^-$ を用いた時、HSR の添加量に依存して $AuCl_4^-$ の移動よりも負電位に $AuCl_4^-$ 及び Cl^- の移動電流を記録した。$AuCl_4^-$ は HSR によって還元され $AuCl_2^-$ 及びジスルフィド（RSSR）を生成した。さらに HSR の添加量に依存して、$AuCl_2^-$ の Cl^- が SR^- に置換され Au(I)SR、HCl 及び Cl^- を生じることが分かった。なお、Au(I)SR はオリゴマーを生成し沈殿した。一方、$AuBr_4^-$ を用いた時、過剰量の HSR を添加しても Au(I)SR は生じず、$AuBr_2^-$ に還元されるのみであることが分かった。

金イオンを水素化ホウ素イオン BH_4^- によって還元し金属化したとき、塩化物錯体が溶存する Org を用いた時の粒子サイズは、臭化物錯体が溶存する Org を用いた時のそれ小さかった。また、Au(I)SR は、BH_4^- を用いても還元されず、粒子数の低下をもたらす原因になることが分かった。

【文献】S. G. Booth, et al., *Chem. Sci.*, 8 (2017) 7954.

© 2018 The Polarographic Society of Japan

1G2 A Comparative Study of Iron Phthalocyanine Electrocatalysts Supported on Different Nanocarbons for Oxygen Reduction Reaction

（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[1,2] 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. Here, we present a facile and scalable preparation method for the hybrid electrocatalysts of iron phthalocyanine (FePc) and seven different nanocarbons including carbon black (Vulcan and Ketjen black), carbon nanotubes, and mesoporous carbons.

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.[1)]

3. Results and discussion

We here report a comparative study of the electrocatalytic properties of FePc supported on seven different nanocarbons for the ORR. A facile and universal method was adopted to prepare the seven different FePc/nanocarbon catalysts. All the FePc/nanocarbon catalysts exhibited a higher activity for the oxygen reduction reaction (ORR). The ORR performance of the catalysts was evaluated by linear sweep voltammetry (LSV) measurements in O_2-saturated 0.1 M KOH solutions, and the results are shown in Fig. 4(a), in which the half-wave potentials ($E_{1/2}$) of the catalysts decreased in the following order: FePc-KCB > FePc-Flotube > FePc-SWNT> FePc-C140 > FePc-VC > FePc-C450 > FePc-Nikkiso > Pt/C. The highest half-wave potential (0.918 V vs. RHE) ever reported in the literature was obtained using the composite catalyst of FePc and Ketjen black. Furthermore, it has been proved that the amount of electrochemically active sites (the center iron ion of FePc) and turnover frequency of the ORR on FePc were found to be responsible for the electrocatalytic activities and long-term durability of the FePc/nanocarbon catalysts for the ORR, respectively. We fabricated an MEA using FePc-KCB, anion electrolyte membrane and Pt/C as the cathode, electrolyte membrane, and anode, respectively, and its power density in an anionic medium reached 108 mW cm^{-2}, which is higher than that of the conventional Pt/C catalyst. Such results are important for the design of the non-Pt based highly efficient and durable ORR and fuel cell catalysts.

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.

© 2018 The Polarographic Society of Japan

1G3　細孔を通るイオン流の整流作用の理論

○青木（あおき） 幸一（こういち）（電気化学博物館）、陳 競 鳶（つぇんじんゆぁん）（福井大学）、Frank Marken(Univ. Bath)

緒論　イオン交換膜を片面に張り付けた細孔のある膜の両端に電圧をかけると(図1)、ダイオード型の電流電圧曲線が得られる(図2)。細孔セルは、生体におけるイオンチャネル機能を模擬しているとして、注目されている。細孔壁の吸着イオン種や孔形状を変える種々の実験が行われている。英国 Bath 大学において Franck Marken 教授と実験した結果に基づいて、整流作用のある電流電圧曲線に関する理論式を導出したので、ここに紹介する。

実験　直径 20 μm の貫通孔のある厚さ 6 μm の高分子膜の片面に、Nafion 膜を密着させた。膜によって 0.01M NaCl 溶液が 2 室に分けられている。両室に銀塩化銀電極を通して電圧をかけると、図 2 のような正負電圧側、負電圧側において傾きの異なる直線が得られた。

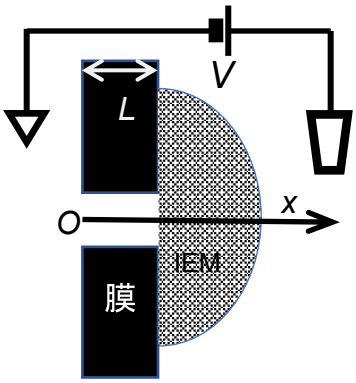


図 1　細孔セルの構造

理論　電流は細孔中の拡散を伴う電気泳動によって引き起こされと考える。負電圧をかけると左室の溶液バルクにある Na^+が右に移動する。正電圧をかけると Nafion 中に高濃度化された Na^+が左に移動する。その結果、移動種の濃度差により、ダイオード的な挙動となると考えた。以下の仮定の下に、細孔中のイオン濃度 c(例えば$[Na^+]$)に注目する。(i) c は電気泳動と拡散に支配 [流れは $f(x) = -D\mathrm{d}c/\mathrm{d}x - (DF/RT)c\,(\mathrm{d}\phi/\mathrm{d}x)$]、(ii)電位に関するラプラス式が成立 ($\mathrm{d}^2\phi/\mathrm{d}x^2 = 0$)、(iii)定常状態、(iv)細孔外における c は均一。境界条件は、$(c)_{x=L} = c_m$, $(c)_{x=0} = c_s$, $(\phi)_{x=L} = \phi_L$, $(\phi)_{x=L}=0$。これらを連続式($\mathrm{d}f/\mathrm{d}x=0$)と組み合わせて解くと、電流密度は $j = (F^2D\phi_L/LRT)(c_m - c_s e^{-u})/(1 - e^{-u})$, ここで $u = F\phi_L/RT$ である。電圧が十分正であれば $j = Kc_m$、十分負であれば $j = Kc_s$ ($K = F^2D/LRT\phi_L$)となり、電流は電圧および両端の移動イオン濃度に比例する。つまり細孔ボルタモグラムにおける線形性は、電気泳動によるオームの法則にしたがうイオン流（伝導度 cF^2D/RT）による。一方、ダイオード的性質は、イオン交換樹脂による移動イオンの蓄積濃度による。図 2 の変化は c_m の実験値があいまいな点を除いて、実験を再現している。結局、イオンチャンネルの考え方と大きく異なる。

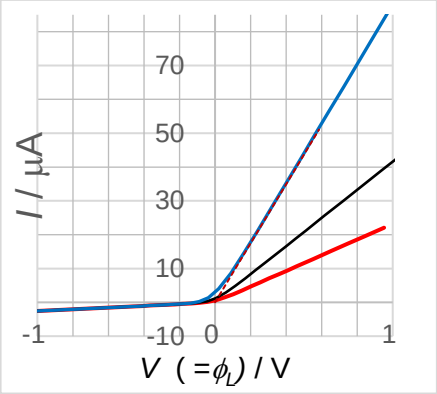


図 2. (1)式から計算した電流電圧曲線。c_m = 0.1, 0.2, 0.6 M in 0.01 M NaCl 水溶液, L= 6 μm, 孔径 20μm。溶液抵抗 5 kΩ.

© 2018 The Polarographic Society of Japan

1G 4　イオン液体塩橋付き銀塩化銀電極の電位差滴定への応用とイオン液体の精密合成法の提案

(甲南大理工[1], pH 計科ラボ[2]) ○垣内　隆[1,2], 中野慶二[1], 小松原滉太[1], 山本雅博[1], 村上 良[1]

参照電極としてイオン液体塩橋付き銀塩化銀電極（ILSB-RefE），作用電極として銀塩化銀電極を使うと，塩化物イオンの硝酸銀水溶液による沈殿滴定における電位差滴定曲線を簡便かつ再現性良く記録することができる．

疎水性カチオン R^+ の塩化物塩水溶液を疎水性アニオン A^- のリチウム塩 (LiA) 水溶液で滴定すると，疎水性イオン液体［R^+][A^-] が水相中に沈澱もしくは浮上して相分離する．この過程の電位差滴定曲線を同じ電極構成のセルを用いて記録することができる．この場合，ILSB-RefE は，電位を一定に保つ参照電極ではなく，溶液中の R^+ の活量に Nernst 応答する作用電極として働く．滴定進行に伴う試料溶液の体積の増加に伴って Cl^- の活量も変化する．銀塩化銀電極の方はこの Cl^- 活量変化に Nernst 応答する．したがって，この電位差滴定では、電池を構成する双方の電極の電位が滴定進行に伴って変化する．

被験液に存在する RCl と LiA の物質量は等しい当量点を容易に検出できる ILSB-RefE を用いる電位差滴定法は，疎水性イオン液体の精密合成法として利用できる．

R^+ を tributyl(2-methoxyethyl)phosphonium，A^- を bis(pentafluoroethanesulfonyl)amide とした場合の，イオン液体 tributyl(2-methoxyethyl)phosphonium bis(pentafluoroethanesulfonyl)-amide ([TBMOEP$^+$][$C_2C_2N^-$]) 生成滴定に用いた電池の構成は

I	II	III	IV	V	VI	VII
Ag	AgCl	0.01 mol dm^{-3} NaCl	ILSB	*ca.* 0.1 mol dm^{-3} B^+Cl^-	AgCl	Ag

ここで，ILSB は PVDF-HFP でゲル化した [TBMOEP$^+$][$C_2C_2N^-$] である．相 I ~ IV が ILSB-RefE である．得られた電位差滴定曲線の一例を左図に示す．

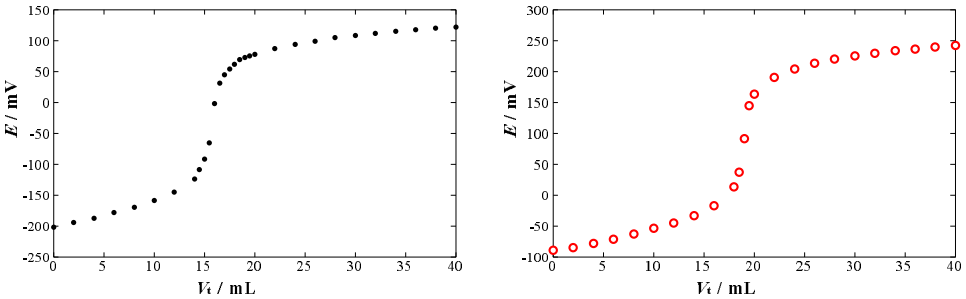


図 *ca.* 0.1 mol dm^3 TBMOEPCl 水溶液 20 mL を *ca.* 0.1 mol dm^3 LiC_2C_2N 水溶液で滴定した結果 (左図）と *ca.* 0.01 mol dm^3 TBMOEPCl 水溶液 20 mL を 0.01 mol dm^3 $AgNO_3$ 水溶液で滴定した結果（右図）.

一般に，RCl や LiA は吸湿性が高く，これら塩を秤量して正確な濃度の溶液を作ることは難しい．RCl 水溶液の濃度は，正確な濃度の $AgNO_3$ 水溶液を用いる滴定により決めることができる．この目的にも，上記の電極構成のセルをそのまま用いればよい．滴定曲線の一例を右図に示す．これら滴定曲線の形は，定量的に記述できる．

© 2018 The Polarographic Society of Japan

1G5 油水分離系（ECSOW 系）を用いたフラーレンの光化学反応による自発的水素ガス発生

（信州大理）　○樋上照男・山本紗綾香

【緒言】昨年度の発表に続き，[1] TPB^-を含む NB 中で生成する $C_{60}^{\bullet -}$と水中の H^+の電子移動反応による自発的 H_2 発生を検討した。電極を使わず単純に油水界面系での実験を試みたが H_2 の検出には至らなかったため，ECSOW 系を用いて，NB 相と水相を導線で分離してボルタンメトリーを行い，得られたボルタモグラムを基に自発的 H_2 発生条件を決定した。この条件により H_2 発生を達成したので報告する。[2]

【実験】ボルタモグラム測定は 4 電極式で行い，参照電極に飽和銀/塩化銀電極, 対極に Pt 線を用いた。NB 相には支持電解質として TPATPB，水相は各種の強酸を含む水溶液を用いた。また，NB 相には Pt 網を，水相には Pt スパイラル線を挿入し，これらを導線でつなぐことにより ECSOW 系を構築した。一方，H_2 発生実験には，光学窓を取り付けた NB 相と強酸を含む水相からなるガラスセルを用いた。NB 相には Pt 網電極, 水相には Pt スパイラル線電極を，それぞれ，負極と正極として用いた。

【結果】ECSOW 系を用いて測定したボルタモグラムを Fig.1 に示す。このボルタモグラムにおいて，正電流が立ち上がる電位が負であれば，H_2 発生が自発的である。R_{E2}（水相の電位）– R_{E1}（NB 相の電位）< 0 であるために，電流は H_2 が発生する方向に流れるからである。Fig. 2 は光照射前後の水相の Pt スパイラル線電極の写真である。照射後，Pt スパイラル線上に気泡が発生している様子が分かる。ちなみに，水素ガス検出器を用いて，この気泡が H_2 であることを同定した。

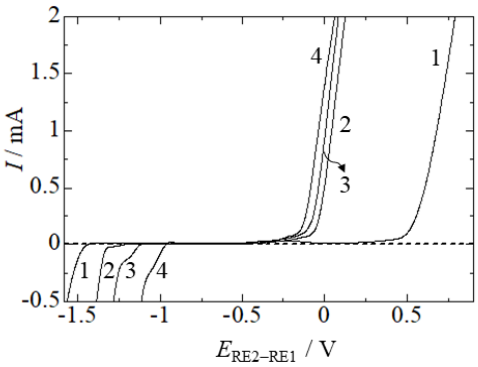


Fig. 1　水相 (1) 100 mM LiCl, (2) 100 mM LiCl, 1.0 M HCl, (3) 100 mM LiCl, 5.0 M HCl, (4) 35 % 濃塩酸. 電位走査速度は 10 mVs^{-1}.

Fig. 2　(a) 光照射直後 (b) 光照射 10 分後, 水相は濃塩酸, 1.0 M $HClO_4$. NB 相は 1.0 mM C_{60}, 100 mM TPATPB, 100 mM $TBAClO_4$.

1) 樋上照男, 山本紗綾香, 第 63 回ポーラログラフィー討論会要旨集, 2G12 (2017).
2) S. Yamamoto and T. Hinoue, *Chem. Lett.* **2018**, 47, 744-746.

© 2018 The Polarographic Society of Japan

2G1　界面・表面制御による$AgInS_2/GaS_x$コア／シェル量子ドットからのバンド端発光

（[1] 阪大院工、[2] 東工大、[3] 名大院工、[4] 日亜化学）○上松 太郎[1]、輪島 知卓[1], Sharma Dharmendar Kumar[2], 平田 修造[2], 山本 剛久[3], 亀山 達矢[3], Vacha Martin[2], 鳥本 司[3], 小谷松 大祐[4], 桑畑 進[1]

【緒言】半導体ナノ粒子（量子ドット）は幅広い光吸収帯と単色性の高い発光を有する蛍光材料であり、ディスプレイ用の波長変換材として実用化が進んでいるが、カドミウムの毒性が問題となっている。カドミウム・フリー量子ドット材料の開発が進められる中、我々は硫化銀インジウム（$AgInS_2$）量子ドットに注目して研究を行ったが、スペクトル半値幅が広いという致命的な問題があった。このたび III-VI 半導体でコーティングすることによって同材料として世界初のバンド端発光を実現し、その後の改良で量子収率も 60%近くまで改善した[1]。

【実験】　酢酸銀、酢酸インジウムをオレイルアミンに溶かし、1-ドデカンチオールを加えて錯体を形成した。チオ尿素結晶を加え、140 °C まで昇温して 10 分間保持した。冷却後、$AgInS_2$量子ドットを単離し、再びオレイルアミンに溶かした。続いて硫化ガリウム（GaS_x）シェルを形成するため、この溶液にガリウムアセチルアセトナトとジメチルチオ尿素を加えた。230 °C まで急速加熱、その後は 2 °C/min の速度で 270 °C に達するまで昇温した後、室温まで冷却した。得られた$AgInS_2/GaS_x$コア／シェル量子ドットを単離し、クロロホルムに溶解させた後、トリ-*n*-オクチルホスフィン（TOP）を加え、室温で数時間放置した。

【結果】　$AgInS_2$ コア、$AgInS_2/GaS_x$ コア／シェル、および TOP 添加後の$AgInS_2/GaS_x$ コア／シェル量子ドットの吸収および発光スペクトルを図 1 に示す。$AgInS_2$ コア量子ドットは表面欠陥に由来するブロードな発光を示していたが、これに GaS_x シェルを被覆すると、欠陥発光がほとんど消滅し、その短波長側に半値幅の狭い新たな発光ピークが出現した。さらに、このナノ粒子溶液に TOP 加えたところ、発光強度がおよそ 2 倍になり、わずかに残っていた欠陥発光のテールも消滅した。

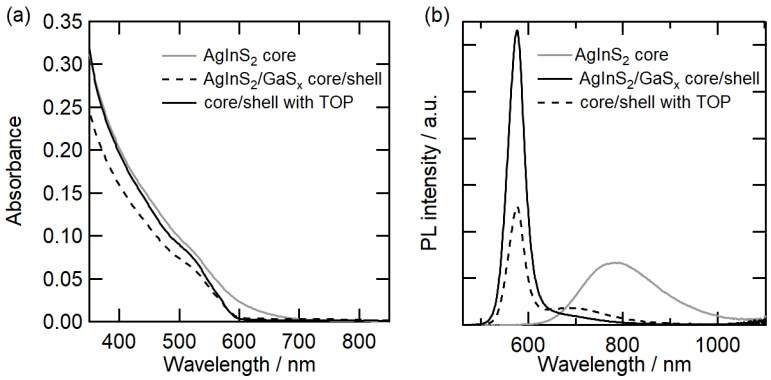


図 1．$AgInS_2$ コア、$AgInS_2/GaS_x$ コア／シェルおよび TOP 処理後の吸収(a)、発光スペクトル(b)。

(1) T. Uematsu, D.K. Sharma, M. Vacha, T. Torimoto, and S. Kuwabata et al., *NPG Asia Materials*, *in press*

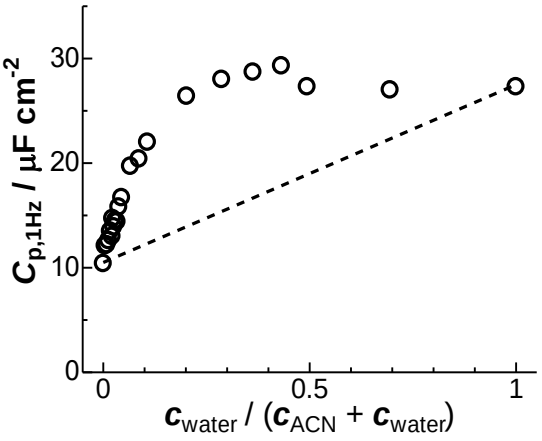
© 2018 The Polarographic Society of Japan

2G2　溶媒の混合比により変化する電極｜溶液の二重層インピーダンス

○陳（つぇん） 競鳶（じんゆぁん）（福井大院工）、青木（あおき） 幸一（こういち）（電気化学博物館）、唐（たん） 鵬（ぺん）（福井大院工）

【緒言】電気二重層(DL)は、塩濃度の不均一性や双極子の電場配向などが顕著な層である。電極｜溶液界面に垂直方向の自由エネルギー勾配は、DL の形成により、最小化する。以前の実験結果から、DL 静電容量は溶媒双極子の配向によって作られ、しかも双極子相互作用による配向安定化に必要な秒単位の緩和を示す。２種類の溶媒を混合すると、混合比と静電容量の関係から、双極子相互作用の強さの比較ができるだろう。水とアセトニトリル(AN)の混合比溶液中で、分極ポテンシャル領域における静電容量の測定により、相互作用を議論する。

【実験】両種からなる混合液中で、白金線電極において交流インピーダンスを測定した。参照電極 Ag|$AgNO_3$ から漏れる溶媒の影響を最小限にするため、セル内の溶媒と同じ混合率の溶媒を参照極容器に充填した。交流電圧は 10 mV, 周波数は 1Hz-5kHz を用い、ポテンショスタットの遅れが無視できることを確認した。交流電流の解析には、いずれの混合比においても、周波数依存性を表す $C = C_{i\,Hz} f^{-\lambda}$ が成立することを確認した。λ は約 0.1 であった。



Water at the interface is richer than in the bulk.

【結果】混合溶液中の水のモル分率 x が 0.2 以下では、$C_{i\,Hz}$ は x=0 から直線的に増加し、$x = 0.2$ で水溶液の $C_{i\,Hz}$ に達した。$C_{i\,Hz}$ は x の全領域にわたって x に一次でないことは、双極子の配向程度がバルクと異なることを示している。水双極子は AN 双極子より優先的に配向する。優先の理論解析するため、水-Pt の相互作用エネルギーと AN-Pt の相互作用の競合をラングミュアの統計力学により解析し、x に対する混合溶液の $C_{i\,Hz}$ を求めた。実験値を満たすエネルギー差は 6 kJ mol^{-1} であった。水が優先的に Pt と相互作用すると、AN 中に不純物としてある水が、比較的高い濃度で Pt に集まる。その結果、フェロセンのように水に不溶な酸化還元種は、電極に吸着した挙動を示すことが説明できる。

© 2018 The Polarographic Society of Japan

2G3　伝送線モデル(TLM)による多孔質電極の表現と拡散現象の表現の結合

(産総研・電池技術研究部門)

○城間　純・藤原直子・山崎眞一・朝日将史・永井つかさ・五百蔵　勉

厚さのある多孔質電極のインピーダンスの等価回路として、電極のミクロ構造を捨象して均一な媒体とみなし、有効イオン伝導度・有効電子伝導度・体積あたりの界面インピーダンスをパラメータとする伝送線モデル(TLM、微小なハシゴ状回路)を用いることで電位分布を表現できる[1,2]が、含浸電解液中の拡散現象は反映されていない。界面インピーダンスにワールブルグインピーダンスを追加しても、表わされる拡散現象は局所的に完結しているものに限られ、例えば電池電極合剤層の活物質粒子内部の固体内拡散が該当する。多孔質電極の電解液中では、ある場所での物質の生成・消費による濃度変化は拡散によって周囲へ伝播してゆくが、そのような現象は通常の TLM では表現できない。一方、平板電極に接している溶液中の拡散を表わすワールブルグインピーダンスは等価な RC 構成の TLM が存在する。これは、着目している物質の濃度を電圧に、拡散流束を電流に読み替えたモデルである。そこで、図 1 のように「拡散を記述する TLM」と「電位変化を記述する TLM」を連立し電気化学反応と濃度変化を相互にリンクさせれば、拡散現象も考慮した多孔質電極のモデルとして機能する。ただしこのモデルに含まれる「可変電圧源」・「可変電流源」は仮想的な素子であり、シミュレーションモデルとは言えるが等価回路とは言い難い。また、拡散種がイオン性の場合、溶液抵抗 R_{ion} を定数とみなすことは厳密には正しくない。ここで、電池電解液として一般的な 1:1 単塩溶液に限定すれば、仮想素子を用いない通常の意味での等価回路によって表わすことができ、かつ、イオンの役割（例えば反応物としてのカチオンと反応に寄与しないアニオン）を正確に反映させることができる。そのような等価回路例および計算結果について報告する。

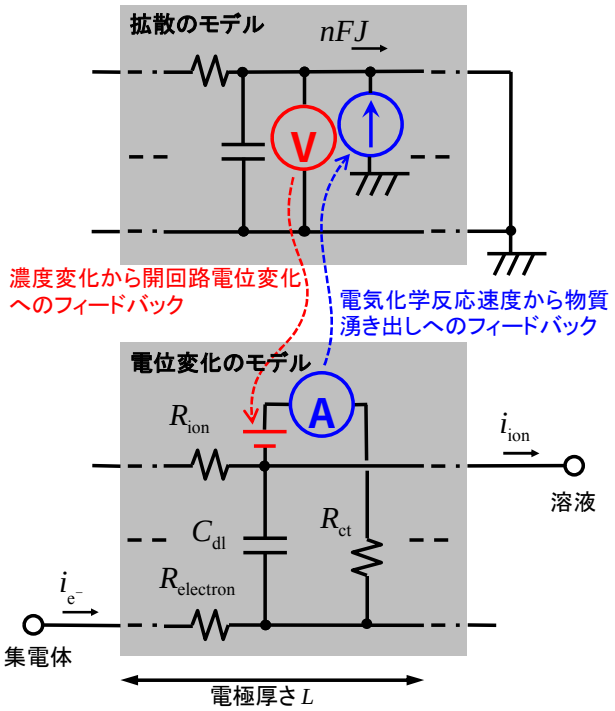


図 1. 拡散と電位を表現する別々の TLM を可変電圧源・可変電流源でリンクしたモデル

[1] R. de Levie, *Electrochim. Acta*, **9** (1964) 1231.
[2] J. Bisquert et al., *J. Phys. Chem. B*, **104** (2000) 2287.

© 2018 The Polarographic Society of Japan

2G4　チャネル機能を模擬した液膜セルを用いた神経伝導メカニズム-電位および電流固定法の問題点と外部電気刺激-

(京大院農)　加地 麻衣子、○白井 理、北隅 優希、加納 健司

【緒言】神経伝導は遅延型 K^+ チャネル、チャネル型受容体および電位依存性 Na^+ チャネルの働きによって以下のように説明されてきた。平常時は、細胞内外の K^+ 濃度比によって膜電位 (静止電位) が決まる。外部刺激を受けてシナプスのチャネル型受容体が開くと、Na^+ が流入してその周辺の膜電位が正側へ変化する。これが軸索に伝わり、膜電位が閾値を越えると電位依存性 Na^+ チャネルが開き、細胞内外の Na^+ 濃度比に起因する膜電位 (活動電位) を示す部位が現れる。活動電位を示す部位がシナプス末端まで到達すると、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。従来はこのメカニズムに基づき、Hodgkin-Huxley 式とコード理論を用いて解析されてきた。しかし、軸索における神経伝導における数ミリ秒間開状態が持続するチャネル型受容体の働きは全く考慮されておらず、未解明の事象も数多く残っている。

従来は軸索上の複数部位の膜電位の経時変化を測定する目的で、軸索内に挿入した電極と外部電極間の電位差を固定する電位固定法が使用されてきた。外部から軸索表面に接触させた複数の電極と内部電極との間で生じる電流を測定し、電位差に変換することで各部位の膜電位を評価する手法であるが、電流が電位固定用電極内を流れる恐れがある。そこで、本研究では、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、膜電位と膜電流の関係から電位固定法を用いた場合の膜電位変化の伝播について検討した。

【実験】水相 1 (W1：細胞外液)|有機相 (M：細胞膜)|水相 2 (W2：細胞内液) からなる有機液膜型セルの各水相の K^+ 濃度および Na^+ 濃度を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。また、各水相の Cl^- 濃度が等しくなるように調製し、Ag|AgCl 電極を用いて各セルの W1 同士および W2 同士を短絡させ、軸索上の一部位の働きを再現した。電位固定法を想定し、W1-W2 間の電位差を一定に保った上で、シナプスでの膜電位変化が軸索上に伝播する現象を再現し、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、隣接する静止電位セルの膜電位が閾値に達するとリレースイッチで活動電位セル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ように、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、局所的な環電流が生じた。本実験結果より神経伝導は以下のメカニズムで生じると考えられる。(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り、膜電位変化も小さくなる。電位依存性 Na^+ チャネルは膜電位変化の伝播を促進するための補助電源として働く。(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は戻らない。なお、電位固定用に用いた回路系にも電流が生じ、測定系を乱していることも判明した。

© 2018 The Polarographic Society of Japan

S: 学生講演

2S1～2S10

© 2018 The Polarographic Society of Japan

2S1　イオンと電子の膜透過共役の時間的・空間的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】生体膜において、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。しかし、それらは同一膜内で空間的に分離されており、各反応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]。本研究では初期過程について、時間的、空間的観点から、イオン透過と電子透過の膜透過共役を律する要因について電気化学的に考察した。

【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 (W1, W1') と接した有機相 (O) が共通の水相 W2 で連結された二つの液膜からなる系を用いた。イオン透過が生じる液膜では移動イオンとして W1 と O1 に tetraethylammonium ion を、電子透過が生じる液膜では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 の時間変化を記録した。共役初期における I_c に及ぼす各相の支持電解質濃度、両液膜間の空間的距離の影響について調べた。

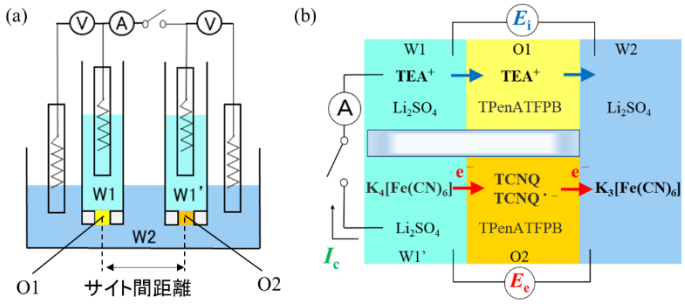


Fig. 1 (a) 電気化学測定セル (b) 測定系

【結果】イオン透過系と電子透過系の共役速度を律する要因を比較するため、W1 / O1 と W1' / O2 界面の電気二重層容量を主に決める支持電解質濃度を変えて実験を行った。イオン透過系の水相 (W1) の支持電解質濃度を増加させると、それに依存して初期過程の共役膜電流 I_c は増加した。一方で、電子透過系の水相 (W1') の支持電解質濃度を増加させても、I_c の変化はなかった。これより初期過程では、容量電流が膜透過共役を律速し、その寄与は電子透過系よりもイオン透過系の方が大きいことが示唆された[2]。また、空間的観点から共役速度を決める要因について考察するため、透過膜間 (O1 と O2) の距離を 20～180 mm の範囲で変えて実験を行った。サイト間距離を長くするほど共役初期の I_c が減少した。これよりサイト間距離とともに溶液抵抗が増大し、初期の共役速度が抑制されることが示唆された。

[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)
[2] 第 63 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, 1G3 (2017)

© 2018 The Polarographic Society of Japan

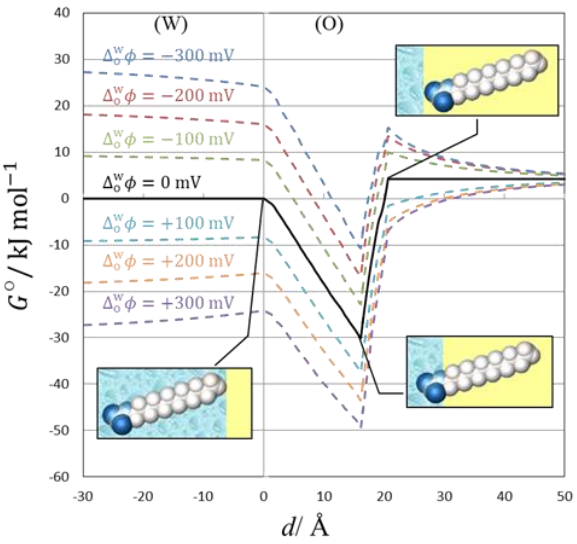
2S2　非ボルン型溶媒和モデルを用いる油水界面での吸着反応の予測

（神戸大院理）○染川直紀，枝　和男，大堺利行

【緒言】本研究グループは，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が非ボルン型の溶媒和モデル[1]によって精度良く見積れることを示してきた。本研究では，この非ボルン型溶媒和モデルを，中性分子や有機イオンの油水界面への吸着反応の理論的予測に応用した。分子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した状態を吸着状態と仮定し，吸着エネルギーおよび配向角を理論的に予測した。さらに，界面の電気二重層の影響についても検討した。本講演では，主として界面活性イオンである dodecylsulfate (DS^-)の解析結果について報告する。

【計算および実験】DFT 計算（B3LYP/6-311++G(2d,p)）により，真空中での DS^- の最適化構造を求め，部分原子電荷を得た。これに基づき，先に開発したサブプログラム[1]を用いて局所電場を計算し，上述の仮定に基づく新規プログラムにより油水界面での DS^- の最安定な吸着状態を予測した。すなわち，界面法線の対する分子の配向角（θ），分子軸に対する回転角（ω），分子の油相への侵入深さ（d），および水相から界面への吸着エネルギー（$\Delta G_{\mathrm{ad}}^{\circ,(\mathrm{w}\to\mathrm{i})}$）を求めた。さらに，$DS^-$ は正味の電荷を有するため，界面の電気二重層内の電位変化による影響が考えられるため，これを考慮した計算を試みた。この際，界面には内部層がなく，電気二重層は両相のグイ・チャップマン層から構成されると仮定した。

【結果と考察】まず，界面電位差：$\Delta_{\mathrm{o}}^{\mathrm{w}}\phi$ = 0 mV の場合の 1,2-dichloroethane／水界面における吸着構造（θ = 18°，ω = 0°，d = 16.1 Å）を求めた。この θ と ω を固定したまま DS^- を界面近傍で移動させた際の標準ギブズエネルギー（$G°$）の変化を右図に示す。この図では，$\Delta_{\mathrm{o}}^{\mathrm{w}}\phi$を+300 mV から –300 mV まで変化させたときの結果を示している。図のように，この電位領域では，いずれの電位でも安定な吸着状態が存在することが示された。また，$\Delta_{\mathrm{o}}^{\mathrm{w}}\phi$を負に変化するに従い，$\Delta G_{\mathrm{ad}}^{\circ,(\mathrm{w}\to\mathrm{i})}$が負に大きくなることも分かった。以上のように，本手法が有機イオンの油水界面での吸着反応の理論的予測に有用であることが示された。



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

© 2018 The Polarographic Society of Japan

2S3　液液界面における凝集誘起発光性色素の分光電気化学応答

（金沢大院自然）○名原真人・山本 翔・西山嘉男・永谷広久・井村久則

【緒言】二種の混ざり合わない電解質溶液の境界領域である液液界面は、イオンの相間移動や吸着反応、会合体形成などが界面電位差に依存して複合的に生じる二次元特異反応場である。蛍光色素は、一般的に固体状態や会合体形成によって蛍光消光を示すことが多いが、近年新しい発光物質として注目されている凝集誘起発光性（AIE）色素のテトラフェニルエチレン（TPE）誘導体は、会合体形成によって発光強度が著しく増大する。本研究では、電位変調蛍光（PMF）分光法と偏光変調全内部反射蛍光（PM-TIRF）分光法 [1]を用い、2 つのカルボキシ基を有するアニオン性 4,4'-(1,2-diphenylethene-1,2-diyl)dibenzoate（$TPEDC^{2-}$）について、液液界面における反応挙動を分光電気化学的に研究した。

【実験】四電極式ポテンショスタットを用いて、$TPEDC^{2-}$を含む水相と 1,2-ジクロロエタン（DCE）相のガルバニ電位差（$\Delta_o^w\phi$）を制御した。PMF 測定では、励起光（cw laser, 376 nm）を全内部反射条件で入射し、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検出して複素解析した。PM-TIRF 測定では、液晶移相子を用いて励起光の偏光状態を p 偏光から s 偏光に 13 Hz で変調した。界面に吸着配向した蛍光色素から得られる PM-TIRF 応答（$\Delta F^{p-s} = F^p - F^s$）を測定し、$\Delta F^{p-s}$ の電位依存性と蛍光波長依存性を解析した。

【結果と考察】水|DCE 界面におけるサイクリックボルタモグラムでは$\Delta_o^w\phi^{o\prime} = -0.30$ V に $TPEDC^{2-}$のイオン移動応答が観測された。また、PMF 測定では、$\Delta_o^w\phi < 0.1$ V において $TPEDC^{2-}$の界面吸着に対応する弱い応答を示した。PM-TIRF 応答の電位依存性は、$\Delta_o^w\phi < 0.1$ V で$\Delta F^{p-s} < 0$ となり、$TPEDC^{2-}$が界面に水平に近い配向で吸着していることが示唆された（**Figure**）。負の PM-TIRF 強度は、イオン移動電位近傍において増大し、この応答は電位の掃引速度に依存して変化した。さらに、$\Delta_o^w\phi < -0.30$ V における PM-TIRF スペクトルの極大波長が長波長シフトを示したことから、$TPEDC^{2-}$のイオン移動過程において界面近傍で会合体が形成され、蛍光強度が増大したと考えられる。

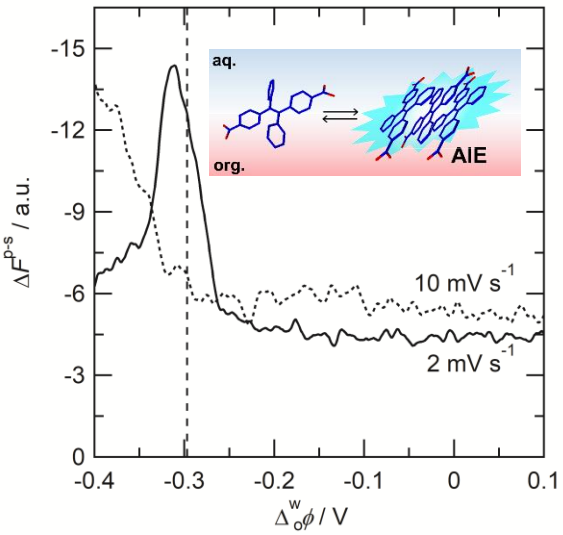


Figure. Potential dependence of PM-TIRF responses for $TPEDC^{2-}$. The vertical dashed line indicates the ion transfer potential of $TPEDC^{2-}$ at pH 8.8.

[1] S. Yamamoto *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **2016**, *120*, 7248.

© 2018 The Polarographic Society of Japan

2S4　*Shewanella oneidensis* が放出する電子の定量的評価

（阪府大院工）○石木健吾　齊藤真希　大本菜月　椎木　弘

【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いる。本研究ではフェリシアン化物イオンを電子メディエータとし，*S. oneidensis* が放出する電子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。

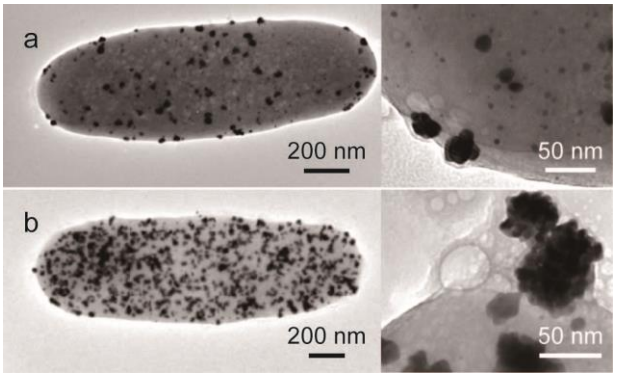


Fig. 1 TEM images of a single bacterial cell (*S. oneidensis*) after incubation for (a) 3 h and (b) 7 h.

© 2018 The Polarographic Society of Japan

2S5　金ナノ粒子を用いたフレキシブル電極の電気化学的特性評価

(1 阪府大院工、2 阪府大高専) ○齊藤真希[1]・富山智大[1]・松井響平[2]・野田達夫[2]・椎木弘[1]

【緒言】近年，金属やカーボンをはじめとするナノ材料を用いた研究が広く展開されている。特に金ナノ粒子は高い発色性や化学安定性を持つことに加えて，合成や表面修飾が容易であることから，様々な分野で応用されてきた。一方で，植物や微生物から得られるセルロースナノファイバ（CNF）はセルロース鎖が相互に水素結合して形成されたミクロフィブリルからなる束状構造を持つ。軽量でありながら高い機械強度や柔軟性を持つなど優れた特性を有していることから，新たな機能材料として注目されている。本研究グループでは，金ナノ粒子と CNF を複合することで新しい電極材料の開発を行っている。今回，この複合膜の電気化学特性について詳細に調べた。

【実験】金ナノ粒子（粒径 30 nm）と CNF を混合して得られた複合液をろ過し，乾燥することで複合膜を得た。複合膜の金含有量を熱分解/質量分析計を用いて見積もった。直流四端子法により複合膜の電気抵抗測定を行い，比抵抗率を算出した。複合膜を作用極，対極に白金コイル，参照極を Ag|AgCl とした電極系を用いて，フェリシアン化カリウム溶液中でサイクリックボルタンメトリ（CV）を行った。

【結果】吸引ろ過によりメンブレンフィルター上に得られた複合膜は金体積占有率に基づく着色を示した。金体積占有率 1 vol%以下の複合膜は赤色，2 vol%以上では黒色を呈した。一般に溶液中で分散した金ナノ粒子は赤色を呈し，凝集に伴い青色に変化，さらに黒色沈殿を生じることが知られている。このことから，1 vol%以下では複合膜において金ナノ粒子が分散しているものと考えられる。比抵抗率は複合膜における金体積占有率が増加するにつれて減少した。13 vol%で金板と同等の比抵抗率（2.9×10^{-6} Ωcm）が得られた。複合膜を作用極として得たボルタモグラムにはフェリシアニドの酸化還元に基づく典型的な応答が見られた（Fig.1）。そこで，酵素固定によるグルコースセンシングについて検討した。

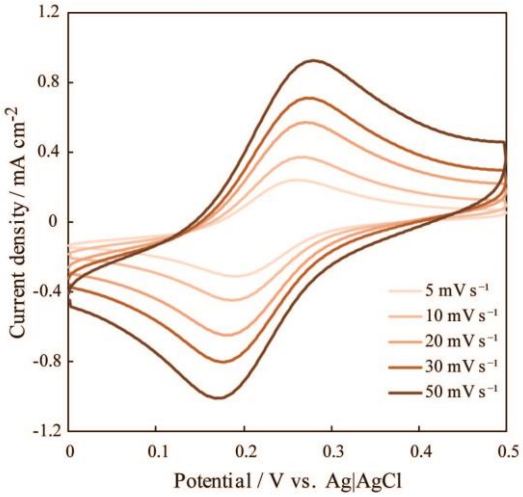


Fig.1 CVs of AuNPs/CNF film electrodes as a function of scan rates (5 ~ 50 mV s^{-1}) in 5 mM $K_3[Fe(CN)_6]$ in 0.1 M Na_2SO_4

© 2018 The Polarographic Society of Japan

2S6　ビオロゲンの酸化還元で駆動する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】水中でのビオロゲン酸化体(V^{2+})のラジカルカチオン($V^{\bullet+}$)への 1 電子還元は、対アニオンの解離と脱水和を伴う。V^{2+}は互いに静電反発するが、$V^{\bullet+}$はπ−スタッキングによってダイマー化しやすく、HOPG 電極や金単結晶電極の平坦な表面上では、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。

我々は、ビオロゲンペンダント型高分子ヒドロゲル(PLLV-GAgel: Fig. 1)を、ポリ–*L*–リジン(PLL)を主鎖とし、グルタルアルデヒド(GA)架橋して合成した。PLLV-GAgel が水中浮遊状態で、還元によって収縮し、再酸化で元に戻る挙動を精査した。また、エチレングリコールジグリシジルエーテル(EGDE)架橋したゲル(PLLV-EGDEge)やビオロゲンを含浸させたのみのゲルと酸化還元挙動を比較した。これにより、架橋剤の違いや共有結合による固定化の有無が酸化還元挙動に及ぼす効果の解明を狙った。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)法も用いて精査した。

【実験】ビオロゲン(BC-V: Fig. 1)を、PLL のε−アミノ基とのアミド結合で PLL にペンダントし、残存ε−アミノ基を架橋に用いた。また、PLL と BC-V を混在させた状態で GA 架橋したゲル(PLL-GAgel+V)を合成した。ゲルを電極とガラスセル内面との間に挟み込んで電気化学測定した。

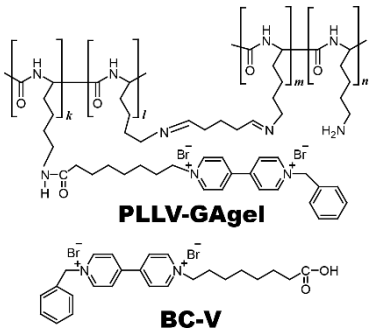


Fig. 1. Molecular structure of PLLV-GAgel and BC-V.

【結果】ビオロゲン導入率$\xi = k/(k+l+m+n) = 0.25$ の PLLV-GAgel を水中浮遊状態でジチオナイト還元し、次いで酸素飽和水で酸化したところ、数分オーダーの還元収縮と数十分オーダーの再酸化膨張が起こった。収縮は体積減換算で 93%であり、この値はゲルの含水率 96%に対応した。BC-V 溶液中浮遊状態の PLL-GAgel+V と水中の PLLV-EGDEgel は、ジチオナイト還元で赤紫色を呈したが収縮しなかった。

Fig. 2 は、Au 電極表面に接触させた 3 つのゲルの CV である。いずれの応答も長時間(> 8 h)安定であった。BC-V の溶液中濃度を 200 μM にすると、PLL-GAgel+V の電流値(②)は PLLV-GAgel の値(①)に達した。ER 測定から求めた PLLV-GAgel のダイマー率は約 83%であるのに対し、PLL-GAgel+V のダイマー率は約 39%であった。高分子ヒドロゲル化がダイマー化を有利にしていることを示した。2 つのゲル内における $V^{\bullet+}/V^{2+}$対の式量電位 $E^{o'}$は PLL-GAgel+V の $E^{o'}$より 130 mV より positive であった。ピーク電流 i_p はいずれも掃引速度 v の平方根に比例し、ピーク電位差ΔE_pは 26 mV (①)、70 mV (②)、24 mV (③)であった。PLLV-GAgel 中では、$V^{\bullet+}$のダイマー化が更に周囲の V^{2+}の還元を促す過程が起こっていることを暗示した。

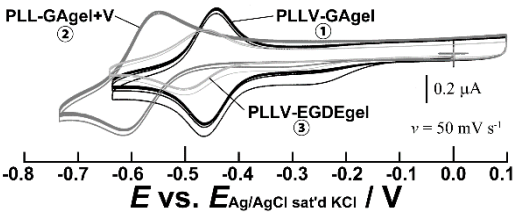


Fig. 2. Cyclic voltammogram (CV) of PLLV-GAgel in 50 mM phosphate buffer (pH = 7.0) (①), PLL-GAgel+V in 200 μM BC-V solution (②), and PLLV-EGDEgel in 50 mM phosphate buffer (pH = 7.0) (③) on a Au electrode (0.02 cm^2).

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

© 2018 The Polarographic Society of Japan

2S7　パラジウム･ニッケル複合材料の作製と電気化学特性

（京大院工）○小林勇介（こばやしゆうすけ）・小山宗孝（おやまむねたか）

【目的】貴金属ナノ粒子は高い電極触媒能を持つため、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、塩化パラジウム酸カリウム水溶液にニッケル線を浸漬するだけで、酸化還元電位差を利用しニッケル表面へパラジウムを簡便に修飾する方法について検討してきた。しかし、この方法で作製した電極の電気化学応答は個体差が大きいという問題があった。そこで本研究では、パラジウム修飾ニッケル線電極の電気化学特性と再現性の向上を目的として電極作製法の詳細について検討した。また、それをもとに、ニッケル粒子を担持体として用いたパラジウム・ニッケル複合材料の作製についても検討し、その電気化学応答を測定した。

【方法】ニッケル線を用いた検討では、直径 0.25 mm のニッケル線を 1.0 mM K_2PdCl_4 水溶液に一定温度で浸漬することによりパラジウムの表面修飾を行なった。また、作製した電極の電気化学応答については、パラジウムの酸化還元応答が観測できる 0.5 M 硫酸中、および、特徴的な電気化学応答が得られる 1.0 M エタノールを含む 1.0 M 水酸化ナトリウム水溶液中でサイクリックボルタモグラムを測定して評価した。

【結果】作製した電極に対する電気化学応答の個体差が大きい理由として、ニッケル線に修飾されるパラジウムの量が、全く同様の操作で調製を行っても異なってしまうことが考えられる。そのため、ニッケル線の表面状態をできるだけ一定にするために、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。

また、当初は室温で調製を行っていたが、温度の制御によりパラジウムの表面修飾を促進した。その結果、50 ℃で浸漬することにより、室温でみられたパラジウムの偶発的な未修飾は起こらなくなり、また、再現性の向上や電解電流の増加が確認できた。しかし、50 ℃で 1 時間浸漬した電極の SEM 像を測定したところ、ニッケル表面が多量のパラジウム粒子で完全に被覆されていることがわかった。これに対して、浸漬時間を 5 分に短縮すると、ニッケル表面上にパラジウムナノ粒子が形成される SEM 像が得られた。この結果は、今回の K_2PdCl_4 水溶液に浸漬するだけの方法で、パラジウムの修飾量や被覆率を制御してパラジウム･ニッケル複合電極材料を作製できることを示している。

従来、パラジウム触媒の担持材料としては多孔質炭素などが知られているが、導電性のニッケル粒子は、新しい担持材料として期待でき、簡便な表面修飾も調製上の利得となる。そのため、各種ニッケル粒子を担持体としたパラジウム修飾ニッケル粒子の調製についても検討した。その結果、検討した全てのニッケル粒子で、パラジウムに由来するエタノールの電極触媒酸化応答が得られたため、K_2PdCl_4 水溶液に浸漬する方法は、ニッケル･パラジウム複合粒子の作製に有効であることがわかった。

© 2018 The Polarographic Society of Japan

2S8　直接電子移動型の酵素触媒電極反応特性の向上を志向した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、タンパク質工学的手法を用いた DET 型触媒活性を持つ酵素の改良を目的とした．モデル酵素として，フルクトースの酸化を触媒し，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こと，うち 1 つが DET 型触媒サイクルに関与しないことが明らかとなっている．本研究では，より低い電位での酵素から電極への電子伝達，および触媒電流密度の上昇を志向した FDH のタンパク質工学的改変を試みた．

【方法・結果】

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)，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*)，および両改変を施した変異体(M450QΔ1*c*)を作製した．

金の平板電極を用いて，サイクリックボルタンメトリーで変異体の特性を評価した．M450Q の電流密度−電圧曲線は FDH と比べて負電位側にシフトし，半波電位がおよそ 0.2 V 低くなった．またΔ1*c* は，限界電流密度が FDH のおよそ 1.5 倍に上昇した．これらはそれぞれ，電極と電子授受を行うヘム *c* の酸化還元電位の低下，酵素の単位面積あたりの吸着量の上昇に起因すると推測した．M450QΔ1*c* ではこれら 2 つの特徴を併せ持つ電流密度−電圧曲線が得られた．

また，M450Q と M450QΔ1*c* では 0.4 V より高電位の領域で電流密度が電位に非依存的となった．これは，これら変異体が DET 型触媒反応に適した配向で一様に電極上に吸着していることを示唆している．この特徴は，酵素を電極に吸着させた後に電極に 0.5 V を印加した際，特に顕著に表れた．このことから，M450Q および M450QΔ1*c* の吸着配向は，サイクリックボルタンメトリー中の電極表面の正電荷と酵素の相互作用によって DET 型触媒反応に適した配向に変化したと考えられる．

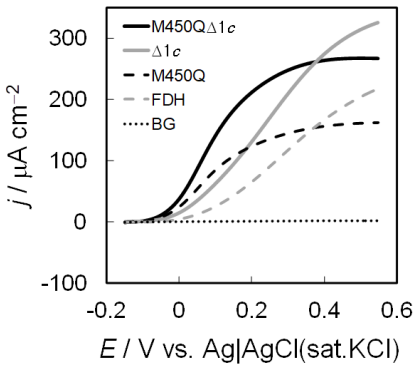


図 1 FDH およびその変異体の電流−電圧曲線

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

© 2018 The Polarographic Society of Japan

2S9　液状炭素電極を用いるポーラログラフィーの微量分析への展開

(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、滴下水銀電極に代わる表面の自動更新可能な電極として、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、適用範囲が広がりつつある。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い、液状炭素電極が微量分析へ適用可能か検討した。

【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 1:2.75 で混合した液状炭素をシリンジポンプにより送液し、溶液と触れる部分を絶縁コーティング剤で処理した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、電流信号の記録、ドロップノッカーの制御を自作のプログラム(Python) により一元的に行った。

【結果と考察】19.6 μM のフェロセンカルボン酸($FcCOO^-$)ついて得られた微分パルスポーラログラムを Fig. 1 に示す。220 mV vs. Ag/AgCl 付近に$FcCOO^-$の酸化ピークが明瞭に現れた。この微分パルスポーラログラムの半値幅は 133 mV であり、可逆波の理論値 (90.4 mV)よりも広がった。ピーク電流値は、0.375 μM から 29.4 μM の範囲で濃度に比例し、検量線の傾きと残差標準偏差から検出限界を 0.43 μM と見積もった。この値は以前の研究で求まった直流ポーラログラフィーでの検出限界の値 0.42 μM とほぼ等しいものだった。半値幅の比較と検出限界の比較から、液状炭素電極内部で *IR* ドロップが生じ、微分形式にしたときに感度が低下していると考えられる。液状炭素の流出にともない、*IR* ドロップの大きさが変動するため、ポジティブ・フィードバックでの補償も難しい。この問題を解決するため、電気伝導性を上げるような炭素粉末とバインダー液体の再検討を行う必要がある。現在、適切な素材と混合比率について探索を行っている。

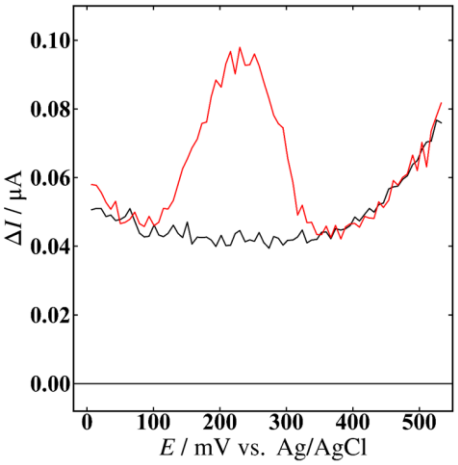


Fig. 1　$FcCOO^-$ (19.6 μM)の微分パルスポーラログラム
赤 $FcCOO^-$
黒 blank
支持電解質 0.1 M KCl,
電位走査速度 1.8 mV s^{-1},
電位パルス周期 4 s,
パルス幅 0.25 s,
パルス高さ 50 mV

© 2018 The Polarographic Society of Japan

2S10　インジゴ誘導体配位子を有する新規ルテニウム錯体の電気化学および CO_2 還元への応用

([1] 中央大院理工、[2]IIT Bombay, India、[3]Univ. Reading, UK、[4] 東工大院)
○有谷一志[1]、Madhumita Chatterjee[2]、Goutam K. Lahiri[2]、James Taylor[3]、Frantisek Hartl[3]、谷津大気[4]、石谷 治[4]、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 などの小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二座配位子として用いることにした[1]。八面体構造をもつルテニウムイオンの回りの三座配位子に、ビス(ベンズイミダゾリル)ピリジン (mbimp)、基質が配位可能なサイト X をもつ[Ru(N^N^N)(N^O)X]錯体 (Fig.(a)) を合成し、その電気化学および CO_2 分子との活性化について検討した。

【実験結果と考察】[Ru(N^N^N)(N^O)X] 錯体での単座配位子 X を X = MeCN, Pyridine, tBuNC, CO と置換した時に、錯体の電子状態がどう変化するかをサイクリックボルタンメトリー (CV) から調べた。アルゴン雰囲気下では、3 つの酸化波および還元波が観測され、電位は MeCN＜Pyridine＜tBuNC＜CO の順に正電位側にシフトした。水 (3%) を加えた CH_3CN 中 CO_2 雰囲気下での還元側の CV を測定すると、CV が大きく変化して-1.82 V vs. Fc^+/Fc 付近に触媒波が現れた (Fig.(b) (c))。さらに水添加した CH_3CN 中 CO_2 雰囲気下にて、-1.82 V vs. Fc^+/Fc の定電位電解を行い、Ru-MeCN 錯体および Ru-CO 錯体の CO_2 還元生成物の定量分析を行った。その結果、Ru-MeCN 錯体では H_2 が、Ru-CO 錯体では CO および $HCOO^-$ が還元主生成物として観測され、生成物に大きな違いがでることがわかった。

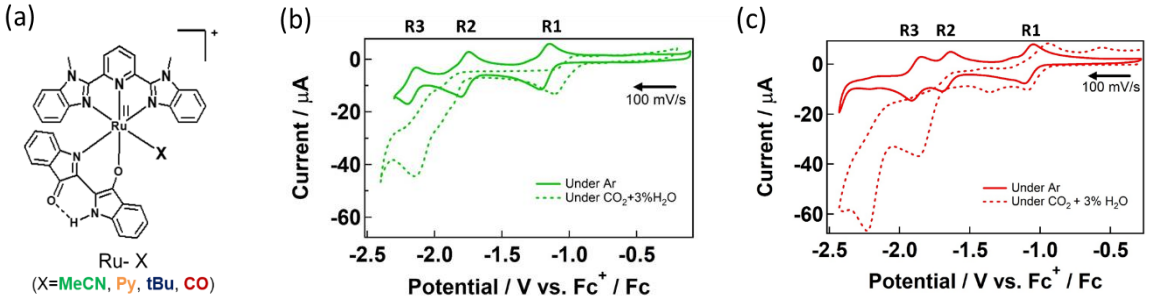


Fig. (a) 合成した錯体の構造および CH_3CN 中 (0.1 $MTBAPF_6$) 、アルゴン雰囲気下 (実線) および 3%の水を加えた CO_2 雰囲気下 (破線) での CV : (b) Ru-MeCN 錯体および (c) Ru-CO 錯体

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

© 2018 The Polarographic Society of Japan

P: ポスター発表

1P01～1P25

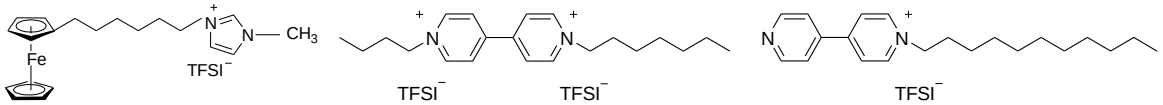
2P01～1P26

© 2018 The Polarographic Society of Japan

1P01　レドックス活性イオン液体のエレクトロクロミズム

（長崎大院工）　○浦中 宗聖，田原 弘宣，相樂 隆正，村上 裕人

【緒言】　レドックス活性イオン液体(RAILs)は、レドックス種がイオン性でかつ流動性を持っているため、別途の溶媒や支持塩の追加なしで電極反応を起こすことができる。アノード物質とカソード物質として働く 2 種類の RAILs を混合し、かつどちらかがエレクトロクロミック(EC)特性を有する RAIL であれば、繰り返し動作可能な 2 電極式 EC セルを構成することができる。このような EC イオン液体は 2 種類の RAILs の混合によって簡単に得られる。本研究では、EC 活性な RAILs と、フェロセン型イオン液体を混合させた混合 RAILs を準備し、EC 特性に及ぼす RAILs の種類や混合比の効果について調べた。



[FcC_6ImC_1][TFSI]　　[C_4VC_7][TFSI]$_2$　　[C_{11}bpy][TFSI]$_2$

図 1.　各イオン液体の構造

【実験】　混合 RAILs として、例えば、EC 活性 RAILs である[C_4VC_7][TFSI]$_2$ や[C_{11}bpy][TFSI]と[FcC_6ImC_1][TFSI]をいくつかのモル比で混合させた。2 枚の ITO 電極の間に混合 RAIL の液膜を張り、熱融着フィルムによってシールした。EC 特性は、CV やクロノアンペロメトリーなどと透過吸収スペクトルを組み合わせた分光電気化学測定で評価した。また、マイクロ電極を用いた混合 RAILs のレドックス特性の評価も行った。

【結果と考察】　図 2 に、混合 RAILs を用いた 2 極式 EC セルの定常状態の透過吸収スペクトルを示した。[C_4VC_7][TFSI]$_2$ を用いた EC セルは、C_4VC_7 のラジカルカチオン同士のダイマーに由来する紫色に呈するが、[C_{11}bpy][TFSI]を用いた EC セルでは、視認に十分な黄色に呈することが確認できた。[C_4VC_7][TFSI]$_2$ と[FcC_6ImC_1][TFSI]の混合比を変えて吸収スペクトル測定を行ったところ、混合比に依らず吸収スペクトルの形状は変わらず、モノマー/ダイマー比の違いによる色の違いは見られなかった。ポスター発表では、定常ボルタモグラムやマイクロ電極実験の結果を含め、混合 RAILs の EC 特性や動作機構について説明する。

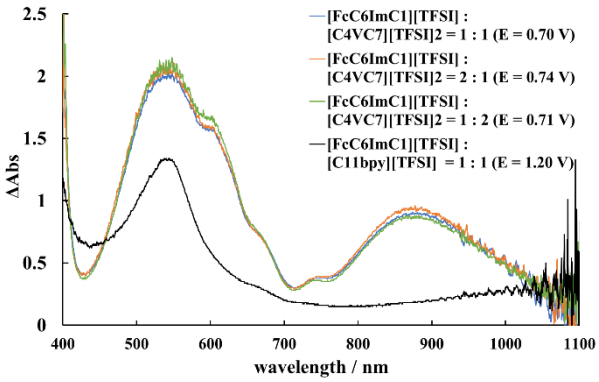


図 2.　定常状態の透過吸収スペクトル

© 2018 The Polarographic Society of Japan

1P02　シュワネラ菌の電子生成における有機塩の影響

（阪府大工）　○大本菜月・石木健吾・椎木　弘

【緒言】金属還元細菌 *Shewanella oneidensis* は有機塩を摂取して細胞内部での代謝によって電子を生成する。この電子はキノンプールを介して細胞外膜に存在するシトクロム *c* タンパク質に受け渡される。このようにして細胞外に放出された電子によって細胞外の電子受容体，例えば金属イオンが還元される。本研究では，電子受容体としてフェリシアン化物イオンを用い，*S. oneidensis* の電子生成能について定量的に評価した。特に，有機塩が *S. oneidensis* の電子生成能に及ぼす影響について検討した。

【実験】普通ブイヨン培地で培養した *S. oneidensis* 分散液を遠心分離して上澄みを除去した後，超純水に分散し，再度遠心分離を行った。この操作を二度繰り返して得られた沈殿をリン酸緩衝液（pH 7.0）10 mL に再分散させた。この分散液に，有機塩として乳酸ナトリウムを 100 mM になるように加え，指示電極として金線（φ 0.30mm），参照電極となる Ag|AgCl を浸漬した。所定量のフェリシアン化カリウムを添加して電位差測定を行った。

【結果】*S. oneidensis*（OD_{600}=0.35）を含むリン酸緩衝液に乳酸ナトリウムを加えた後，フェリシアン化カリウムを加えて電位差測定を行った。その際の電位変化を時間に対してプロットした（Fig.1）。フェリシアン化カリウムを加えると電位は+0.3 V まで上昇し，その後，緩やかに減少した（0 s）。その後，0.6 mM のフェリシアン化カリウムを添加した場合，3500s を過ぎた辺りで電位は急激に減少した。一方，0.9 mM では 4000s で大きな電位変化が見られた。これらの現象は，分散液中の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ることを示している。いずれも，式量電位は 0.2 V（vs. Ag|AgCl）であった。また，電位降下時間は乳酸ナトリウム濃度にも依存した。現在，種々の有機塩を用いて電位プロファイルを取得し，*S. oneidenesis* の電子生成能に関して検討している。

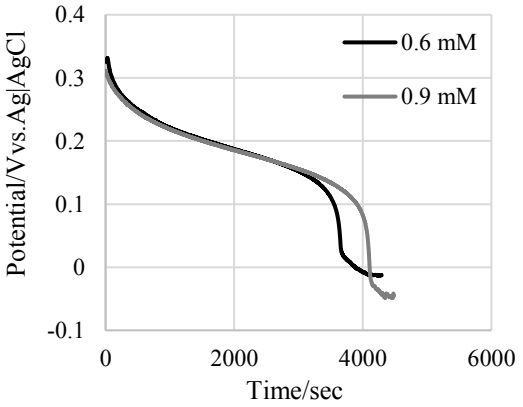


Fig.1　電位プロファイルの $[Fe(CN)_6]^{3-}$ 濃度依存性

© 2018 The Polarographic Society of Japan

1P03　塩化金酸水溶液で処理したチタン電極の作製と電気化学応答

（京大院工）○寺澤大貴（てらざわだいき）・小山宗孝（おやまむねたか）

【緒言】金ナノ粒子は高い電極触媒能を持つため、電気化学分析に有効に利用できる。当研究室では、卑金属を塩化金酸イオンと反応させて表面に金ナノ粒子を修飾する方法について検討しており、ニッケルについては酸化還元電位差を利用して金ナノ粒子を修飾できることを明らかにした。しかし、酸化電位がさらに負であるチタンに関しては金ナノ粒子の析出は起こらない。そこで本研究では、電極基材として利用可能なチタン線を塩化金酸水溶液に浸漬する際に、クエン酸イオンを共存させることにより、チタン表面に金を修飾することを試みた。

【実験】塩化金酸イオンとクエン酸イオンを混合し加熱すると、金コロイド溶液が調製できる。しかし、室温では金イオンの還元は緩やかに進行し、金ナノ粒子は形成できない。本研究では、まず混合溶液にチタン線（径 0.3 mm）を浸漬して金を修飾するための条件、具体的には、チタン線の前処理，塩化金酸濃度，クエン酸イオンと塩化金酸イオンとの濃度比, チタン線を浸漬するタイミングなどについて検討した。また、作製したチタン電極の電気化学特性については、1.0 mM フェロシアン化物イオンを含むリン酸塩緩衝溶液、1.0 M エタノールを含む 1.0 M 水酸化ナトリウム水溶液、10 mM グルコースを含む 0.1 M 水酸化ナトリウム水溶液、1.0 mM 尿酸を含むリン酸塩緩衝溶液中でサイクリックボルタモグラム（CV）を測定し評価した。

【結果】まず、1.0 mM 塩化金酸と 10 mM クエン酸イオンを混合した直後に、チタン線を浸漬して作製した電極では、浸漬時間を増加させると、それに応じてフェロシアン化物イオンの電解酸化電流の増大する様子が観測できた。この酸化電流は、未処理チタン線では観測できないため、応答は金がチタン表面に修飾できて得られたと考えられる。塩化金酸とクエン酸イオンとの混合溶液への浸漬は、検討の結果、混合直後からのチタン線の浸漬が金の修飾には必須であることがわかった。また、1.0 mM 塩化金酸に対して混合するクエン酸の比については、還元反応の量論比である 1.5 倍で観測される金の酸化電流は小さかったものの、4.5 倍量以上では同程度の酸化電流が得られた。一方、塩化金酸の濃度については、1.0 mM 以上では酸化電流はほとんど増加しないことがわかった。

上記の検討より、1.0 mM 塩化金酸にクエン酸イオンを 5 倍量程度以上共存させ、混合直後から 30 分程度チタン線を浸漬することで、チタン線表面に金を修飾できることが明らかになった。この際、前処理として、アセトン洗浄のみを行って作製した電極では、極微小電極で見られるようなシグモイダル応答が得られ、三次元拡散が支配的であることがわかった。また、アセトン洗浄に加え、濃塩酸処理して作製した電極では、金ディスク電極と類似した電気化学応答が得られ、一次元拡散が支配的であることがわかった。

© 2018 The Polarographic Society of Japan

1P04　ケギン型ポリオキソメタレートイオンの骨格形成反応の研究

(神戸大院理・理研 R-CCS*) ○山川皓由・高崎亜希・枝和男・大堺利行・中嶋隆人*

【緒言】ヘテロポリオキソメタレート(POM)イオンは持続可能なエネルギー社会構築のための技術開発に資する多電子移動反応のメディエーターとして有望である．先行研究により構造中に嵩高いヘテロ原子 X^{n+} を持つ，μ_4-O–M 結合の結合原子価 s が大きい Keggin 型 POM ほど多電子移動反応を起こしやすいことが明らかになっている[1]．我々は多電子移動を起こす新たな Keggin 型 POM($[XM_{12}O_{40}]^{n-8}$, 図 1)を開発するため Keggin 型 POM の骨格形成反応を量子化学計算を用いて研究している．本発表では Anderson 型 POM から Keggin 型 POM への転換反応について報告する．

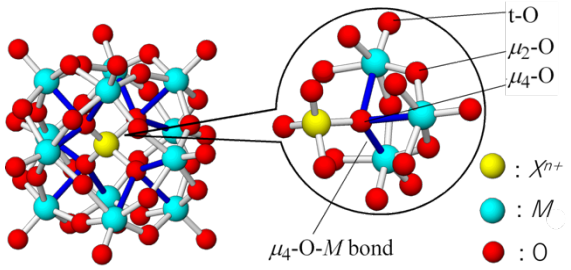


図 1. Keggin 型 POM の構造

【実験】量子化学計算には，Nudged Elastic Band(NEB)法による経路計算機能を備えた分子科学計算ソフトウェア NTChem[2]を用いた．計算レベルは ωB97XD/Def2-SVP で W 原子のみ有効内核ポテンシャルを使用した．計算には 12 コア CPU 2 個を搭載した OTB 製 Xeon-HW-08 ワークステーションを用い，20 コアでの並列計算により実施した．

【結果】Keggin 型 POM の生成には図 2 のように Anderson 型 M_6O_{24} 六員環の加水分解反応による M_6O_{27} 六員環への転換が関与する可能性が示唆されている[3]．そのためヘテロ原子 X^{n+}= B^{3+}, Si^{4+}, P^{5+}, Ga^{3+}, Ge^{4+}の Anderson 型 POM($[XW_6O_{24}H_6]^{n-6}$)について量子化学計算を行った．計算の結果，Anderson 型の構造はプロトン付加した M_6O_{24} 六員環の中にヘテロ原子 X が挿入された構造と見るよりは，M_6O_{18} 六員環に$[X^{n+}(OH)_6]^{n-6}$ が挿入された構造であると見なす方が妥当であると言える．また，このような Anderson 型の構造は中庸のイオンサイズを持つ X^{n+}= Si^{4+}, P^{5+}, Ge^{4+}で安定であった．NEB 法を用いた経路計算法によりこのような Anderson 型構造を出発とする Keggin 型六員環への転換反応について検討した結果などを報告する予定である．

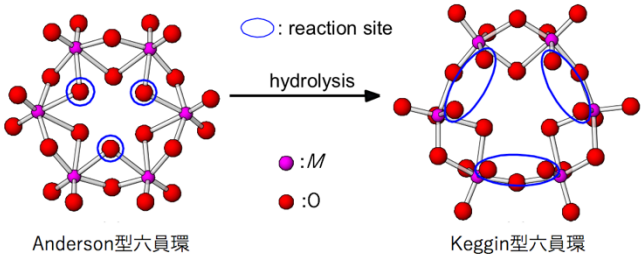


図 2.分子内加水分解による六員環の構造転換反応

【参考文献】[1] K. Nakajima, K. Eda, S. Himeno, *Inorg. Chem.*, **49**, 5212 (2010), [2] T. Nakajima, M. Katouda, M. Kamiya, Y. Nakatsuka, *Int. J. Quantum Chem.* **115**, 349 (2015),[3] S. Himeno, S. Murata, K. Eda, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 6114 (2009).

© 2018 The Polarographic Society of Japan

1P05　アプタマー修飾微粒子の誘電泳動挙動による 混ぜるだけの簡易センサの開発

（兵庫県大院物質理）　○安川 智之（やすかわともゆき），岡崎　仁（おかざき　ひとし），鈴木 雅 登（すずきまさと）

【緒言】標的分子を含む溶液を滴下するだけで，標的分子を計測できるシステムはセンサにおいて究極である．好例はイムノクロマトグラフィーである。鼻拭い液等を緩衝液と混合し、イムノクロマトデバイスに滴下すると 15 分程度で標的分子の存在が表示される．しかし、反定量的な検出法であり、検出加減濃度が比較的高い．誘電泳動（DEP）は微粒子操作が可能な技術であり，交流電場を形成する周波数によってDEP 力の方向を制御できる．この正負の切り替わる周波数（交差周波数）は、微粒子の表面電荷に依存する．そこで，アプタマー修飾微粒子に標的物質（トロンビン）が結合することによる交差周波数のシフトから標的物質を混ぜるだけで定量できる簡易センサの開発を行った．

【実験】インジウムスズ酸化物（ITO）製ののこぎり歯型交互くし型バンドアレイ電極を作製した．バンド電極の両側に正方形の凸部を配列（のこぎり歯形成）した．アミノ基修飾ポリスチレン（PS）微粒子（直径 500 nm）に化学架橋剤を利用してトロンビンアプタマー（HS-$(CH_2)_6$-5’-TTT GGT TGG TGT GGT T-3’）を固定化した．このアプタマー修飾微粒子に異なる濃度のトロンビンを含む溶液を添加し，誘電泳動デバイスに導入した．バンド電極に 15 V_{pp} の交流電圧を印加し，周波数を 1 kHz−10 MHz の範囲で変調させた際の微粒子の挙動を顕微鏡下で撮影した．

【結果】PS 微粒子（直径 500 nm）の交差周波数の測定を行った．周波数が 5 MHz の場合，微粒子はデバイス中に分散しており，電極の上部にぼんやりと集まっていた（n-DEP）．4 MHz 以下の場合，微粒子は電極の凸－凸間を架橋するように集積化された（p-DEP）．よって，交差周波数は 4－5 MHz であり，これは理論計算と一致した．

トロンビンを含む溶液中でアプタマー修飾微粒子の交差周波数の測定を行った．異なる濃度のトロンビン溶液に懸濁したアプタマー修飾微粒子の交差周波数を評価した．トロンビン濃度の増加に伴って交差周波数は低周波数側へシフトした．これは，トロンビンがアプタマーに結合することにより，アプタマー修飾微粒子表面の電気二重層中に存在していた正の荷電粒子（カチオン）が排除され，微粒子の表面導電率が減少したためと考えている．トロンビンと結合したトロンビンアプタマーの解離定数は 200 nM と報告されているため，トロンビン濃度が 200 nM 付近で交差周波数が減少する．これは，解離定数付近の濃度で微粒子表面の全アプタマー数に対するトロンビンを結合したアプタマーの割合が大きく変化するためである．

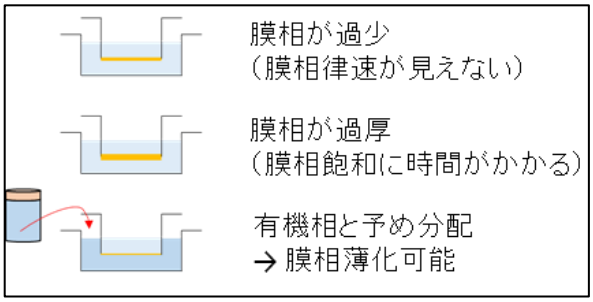
© 2018 The Polarographic Society of Japan

1P06　薬物の膜輸送に関する電気分析化学的解析

（京大院農）○高石雅貴・白井 理・北隅優希・加納健司

【緒言】薬物の透過性を評価する手法として、PAMPA や Caco-2 細胞によるアッセイがしばしば用いられる。これらの手法は測定が簡便で再現性も良く、統計処理を施すことで信頼性の高いデータが得られるのが特長である。但し、インキュベーションに半日以上の時間を要することや、疎水性が極めて高い薬物では *in vivo* データとの相関が悪いといった課題がある。また、PAMPA における透過は定常状態を仮定しているが、実際には定常に達していないことも多く、そのことが透過係数の速度論的な解析を困難にしていると考えられる。[1]

演者らは 1-octanol を含浸させたテフロン多孔質フィルターを用いたセル系を用いて、水相および膜相の体積比が透過性に及ぼす影響を評価し、体積比の変化に伴って薬物透過の律速段階が膜内輸送過程から水相内輸送過程へと変わることを 2 直線モデルにより示した。さらに、PAMPA および Caco-2 細胞によるアッセイにおいて、疎水性が高い領域で見かけの透過係数が頭打ちとなる現象は PAMPA および Caco-2 細胞システムの膜相｜水相の体積比が大きすぎる場合に現れることを見出した。[2]



本研究ではこれらの知見を踏まえ、分配と透過に関わる有機相の役割を分離することで定常的な透過を迅速に実現できる系の構築を試みた。

【実験方法】疎水性が異なる 5 種類のモデル薬物 (Dopamine, Acebutolol, Diltiazem, Verapamil, Desipramine; いずれも塩酸塩)を体積比 4:1 の水相｜有機相間で分配させた。分配平衡後の水相を PAMPA 用 96 穴アッセイプレートに供給相として添加し、水相攪拌条件下で透過を行った。塩化物イオン選択性電極を用いて受容相濃度の経時変化を測定し、定常状態における透過速度を評価した。各モデル薬物の透過係数を分配係数に対してプロットし、相関を調べた。

【結果と考察】各モデル薬物の分配係数(β)に対する透過速度(P)の対数グラフを図 1 に示す。本実験結果は 2 直線型となり、log β が大きな領域で透過速度の低下が見られた。折れ曲がりの位置は分配時および透過時の水相｜膜相の体積比に依存すると予想される。実際の生体膜系ではこれら速度論的効果だけでなく、水相｜膜相の分配や薬物の分解・排出も同時に生じており、複雑な挙動を示していると考えられる。

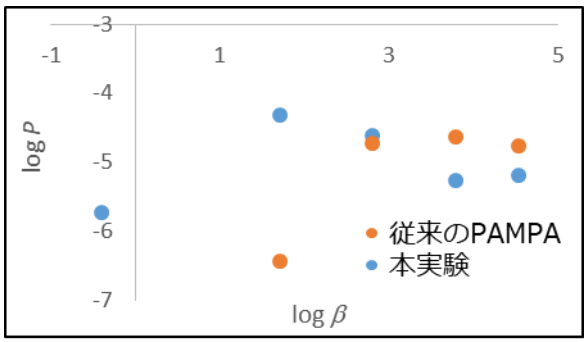


図1

(1) H. Yu, Q. Wang, Y. Sun, M. Shen, H. Li, and Y. Duan, *PLoS One.*, **10**(2) (2015).
(2) 高石ら、“定常状態における定量的活性相関の電気化学的評価”, 第 63 回ポーラログラフィーおよび電気分析化学討論会, P21 (2017).

© 2018 The Polarographic Society of Japan

1P07　酸素存在下でのヒドロゲナーゼ触媒活性の解析

（兵庫県大産学連携 [1], 兵庫県大院生命 [2]）
○窪田慎太郎[1], 松浦滉明[2], 西川幸志[2], 樋口芳樹[2]

【目的】大量エネルギー消費時代にある現在、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。期待される水素をエネルギーキャリアとする社会への転換には、水素の合成・分解に関わる触媒がこれまで以上に必要とされる。現在実用化されているのは白金系希少金属触媒が主である。我々は生物酵素ヒドロゲナーゼを触媒として利用する方法に注目している。ヒドロゲナーゼは、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。その要因の 1 つにヒドロゲナーゼが酸素に弱いことである。近年見つかった酸素耐性を有するヒドロゲナーゼを利用したりその仕組みを解明したりすることは、大気条件下でも利用可能なヒドロゲナーゼ応用電極研究の促進が期待される。本研究ではその仕組みの解明を目指して酵素触媒活性を様々な組成比の酸素･水素･窒素の混合ガスを用いて解析を行った。

【実験】ヒドロゲナーゼ修飾電極の活性を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）下で任意組成の気体を通気しながらサイクリックボルタンメトリーおよびクロノアンペロメトリーにより評価した。電極はグラッシーカーボン電極に炭素微粒子とテトラフルオロエチレンで作った細孔にヒドロゲナーゼを担持して作製した。ヒドロゲナーゼは *Desulfovibrio vulgaris* Miyazaki F 株(*Dv*MF)由来および *Citrobacter* sp. S-77 株(S77)由来の[NiFe]ヒドロゲナーゼを用いた。電気化学測定はヒドロゲナーゼを修飾した作用電極を回転させながら(2500 rpm)、参照電極に Ag | AgCl | 飽和 KCl、対極に Pt 線を用いて行った。

【結果と考察】これまでにヒドロゲナーゼを電極に担持すること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。*Dv*MF 由来のような標準型ヒドロゲナーゼは大気レベルの酸素存在下では活性を失うとされていたが、数%程度の低濃度の酸素存在下では活性が低下するものの完全には失活していないことが分かった。また除酸素すると酸素曝露前の活性までほぼ復帰することも分かった。酸素耐性を有するといわれる S77 由来のヒドロゲナーゼでも同様の応答が観測されたが、*Dv*MF 由来とは再活性化の様子が異なった。当日は、完全嫌気下でヒドロゲナーゼの精製と電気化学測定を行った結果やヒドロゲナーゼの酸素耐性・抵抗性などを念頭に置いた、これらの現象の解釈について報告予定である。

© 2018 The Polarographic Society of Japan

1P08　非ボルン型溶媒和モデルを用いた 2H,3H-デカフルオロペンタン／水界面でのイオン移動ギブズエネルギーの解析

（[1]神戸大院理，[2]福井県大生物資源）　○加藤岳志[1]・植松宏平[2]・黒田康裕[2]・片野　肇[2]・枝　和男[1]・大堺利行[1]

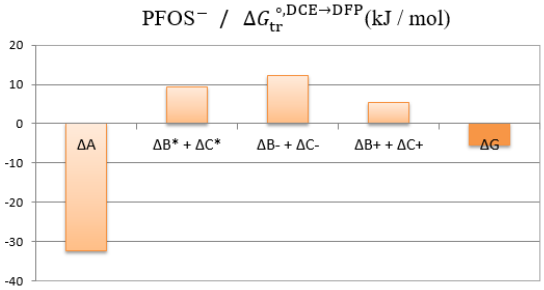
【序論】フルオラス溶媒は水だけでなく有機溶媒とも混ざり合わないという特異な性質をもち、その溶媒としての性質や応用に注目が集まっている。最近、片野ら[1]はフルオラス溶媒である 2H,3H-デカフルオロペンタン(DFP)/水(W)界面および通常の有機溶媒である 1,2-ジクロロエタン(DCE)/W 界面での各種イオンの溶媒間移行ギブズエネルギー（$\Delta G_{\mathrm{tr}}^{\circ,\mathrm{W\to DFP}}$ と $\Delta G_{\mathrm{tr}}^{\circ,\mathrm{W\to DCE}}$）をイオン移動ボルタンメトリーで測定した。本研究では、非ボルン型溶媒和モデル[2]を用いた理論解析を行い，フルオラス溶媒の特質について調べた。

【計算】11 種のフッ素化イオン（全てアニオン）、フッ素を含まない 12 種のカチオンおよび 11 種のアニオンについて、DFT 計算により真空中の構造最適化を行い、Mulliken、MK、NPA の 3 種の計算法により部分原子電荷を求めた。これより、各種イオンの van der Waals（vdW）表面および溶媒接触表面（SAS）における局所電場（E_i）を計算し、非ボルン型溶媒和モデルを用いて$\Delta G_{\mathrm{tr}}^{\circ,\mathrm{W\to DFP}}$および$\Delta G_{\mathrm{tr}}^{\circ,\mathrm{W\to DCE}}$の回帰分析を行った。

【結果と考察】NPA と vdW の組み合わせで解析を行ったとき、$\Delta G_{\mathrm{tr}}^{\circ,\mathrm{W\to DFP}}$と$\Delta G_{\mathrm{tr}}^{\circ,\mathrm{W\to DCE}}$について最も良い回帰式が得られた。回帰式は次のように 7 項からなる式を用いた。

$$\Delta G_{\mathrm{tr}}^{\circ,\mathrm{W\to DFP}} = \Delta A \sum S_i + \Delta B^* \sum_{E_i \le \xi} S_i E_i + \Delta C^* \sum_{E_i \le \xi} S_i E_i^2$$
$$+\Delta B_- \sum_{\xi < E_i < 0} S_i E_i + \Delta C_- \sum_{\xi < E_i < 0} S_i E_i^2 + \Delta B_+ \sum_{E_i > 0} S_i E_i + \Delta C_+ \sum_{E_i > 0} S_i E_i^2 \qquad (1)$$

下図に、一例として $PFOS^-$（perfluorooctanesulfonate ion）の$\Delta G_{\mathrm{tr}}^{\circ,\mathrm{W\to DFP}}$と$\Delta G_{\mathrm{tr}}^{\circ,\mathrm{W\to DCE}}$の差、すなわち$\Delta G_{\mathrm{tr}}^{\circ,\mathrm{DCE\to DFP}}$のエネルギー分割を行った結果を示す。ΔAはイオンの電場に依存しない項（式 1 の右辺第 1 項）からの寄与、$\Delta B^* + \Delta C^*$は水を共抽出する負に大きな電場を持つ表面からの寄与（第 2, 3 項から）、$\Delta B_- + \Delta C_-$はある負の閾値 ξを超えない負の電場の表面からの寄与（第 4, 5 項から）、$\Delta B_+ + \Delta C_+$は正の電場の表面からの寄与（第 6, 7 項から）、ΔGはトータル（$\Delta G_{\mathrm{tr}}^{\circ,\mathrm{DCE\to DFP}}$）である。他のフッ素化イオンについても同様のエネルギー分割を行った結果、いずれにおいても共通してΔAのエネルギーが負の値を示した。一方、フッ素を含まないイオンではΔAは常に正の値を示した。これらの結果は、フッ素化イオンはフルオラス溶媒と親和性が高く、フッ素を含まないイオンはフルオラス溶媒より普通の有機溶媒と親和性が高いことを示した。つまり、“Like dissolves like”であることが示された。



[1] H. Katano, et al., *J. Electroanal. Chem.*, **776**, 82 (2017).　[2] T. Osakai, et al., *J. Phys. Chem. B*, **119,** 13167 (2015).

© 2018 The Polarographic Society of Japan

1P09　電気化学検出超臨界流体クロマトグラフィーの測定精度評価への ISO 11843-7 の適用

（[1] 東京薬大薬，[2] FUMI 理論研）
○小谷　明[1]・山本 法央[1]・林　譲[2]・袴田 秀樹[1]

【緒言】ISO 11843-7 には，分析機器のベースラインノイズの確率論的性質を利用して，1 本のクロマトグラムから検出限界（測定値の SD）と測定値の RSD を求める方法論が定められている．我々はこれまでに，ISO 11843-7 に基づく測定値の RSD は，HPLC の測定精度の評価に有用であることを明らかにした．電気化学検出超臨界流体クロマトグラフィー（SFC-ECD）にも適用できれば，その装置開発・測定条件の最適化・分析法バリデーションの実践に要する実験の省力化が可能になる．本研究では，SFC-ECD の測定精度の評価における ISO 11843-7 の適用の可否を検討した．

【方法】トコフェロール同族体の SFC-ECD [1)] は，カラムに Sphersorb silica gel（4.6×150 mm, 5 μm），移動相に液化炭酸ガス，モディファイヤー溶液に 1 mol/L 酢酸アンモニウムのメタノール溶液，自作したフロー型カラム電極電解セルを用いて構築した．印加電位は＋0.8 V，背圧は 15 MPa，クロマトグラムのデータ取込速度は 50 point/s に設定した．ベースラインノイズのパワースペクトル解析，ISO 11843-7 に基づく測定値の RSD の算出には，ソフトウエア（TOCO，FUMI 理論研）を使用した．

【結果及び考察】SFC-ECD のベースラインには，約 20 s 周期の振幅の大きいノイズが観察された．ISO 11843-7 では，ベースラインのパワースペクトルと確率過程で表した理論パワースペクトルのフィッティングによって，測定値の RSD の算出に必要なノイズパラメーターを決定する．パワースペクトル解析を行ったところ，SFC-ECD のベースラインは 1/*f* 揺らぎを示すことを確認できたが，0.05 Hz 付近と 1.0 Hz 以上の周波数領域におけるパワースペクトル密度には，約 10^6 倍の差があった．このため，0.05 Hz 以下の周波数領域でのフィッティングは良好であったが，1.0 Hz 以上では大きく乖離した．このパワースペクトル解析で決定したノイズパラメーターと α-トコフェロール（25 μmol/L）のクロマトグラムを用い，ISO 11843-7 によりピーク面積の RSD を求めたところ 4.5%であった．この値は，繰り返し測定で求めた RSD（$n = 6$）の 95%信頼区間の範囲内であった．β-，γ-，δ-トコフェロールについても同様であった．SFC-ECD では，測定値のバラツキの主な要因となる 0.05 Hz 付近のノイズのパワースペクトルと理論パワースペクトルのフィッティングが良好であれば，適切なノイズパラメーターを決定できることを示した．以上から，SFC-ECD の測定精度の評価に ISO 11843-7 が適用できることが分かった．

[1)] K. Yamamoto, A. Kotani, H. Hakamata, *Anal. Methods*, **10,** 4414-4418 (2018).

© 2018 The Polarographic Society of Japan

1P10　汚染土壌浄化用海綿状硫黄含有鉄粉の電気化学的特性

(筑波大数理物質[1], DOWA エコシステム[2]) ○佐藤亮太[1]・鎌田雅美[2]・長友重紀[1]・中谷清治[1]

【緒言】

カドミウム(Cd)は人体に有害な重金属として知られており、その摂取経路は汚染土壌で生育された米によるものとされている。当研究室では $CaCl_2$ により土壌から Cd を抽出し、鉄粉と酸化還元などの反応により固定化させる土壌浄化法の検討・評価を行っている[1)]。この鉄粉の中でも、表面積が大きく、表面に硫黄を添加した海綿状硫黄含有鉄粉(PS)が水溶液中で Cd を高効率に不溶化することを見出している。Cd の不溶化過程では、鉄粉の腐食特性が大きく関係すると考えられるため、本研究では PS 等の特殊鉄粉の電気化学的特性をサイクリックボルタンメトリー(CV)や交流インピーダンス法(EIS)により評価した。

【実験】

本研究において使用した鉄粉は粒径 150 μm 以下の海綿状鉄粉である P0 と、これに 0.6wt%の硫黄を表面に添加した PS である。測定は 3 電極系で行い、作用電極は、カーボンペースト電極の表面から深さ 1.5 mm に鉄粉を詰めたものを用いた。電解液は pH 5.5 に調製した 0.1 M $CaCl_2$ 水溶液又は 0.1 M $Ca(NO_3)_2$ 水溶液を用い、電解液中に作用電極を 30 分間浸漬した後測定を行った。

【結果・考察】

CV 測定では自然電位からアノード分極をさせると、P0/$Ca(NO_3)_2$ 系での 1 cycle 目では空気中で形成された皮膜により、0 V(vs. Ag/AgCl)あたりにピークが見られた。2 cycle 目以降はそれが還元されるため、−0.5 V に $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$ のピークが観測され、その後電位を上げると不働態化し、電流値は上昇しなかった。PS/$Ca(NO_3)_2$ 系での 1 cycle 目では P0 よりも大きなピークが観測され、2 cycle 目以降も完全に還元はされず、ピークが観測された。$CaCl_2$ 系では、どちらの鉄粉も孔食により電位を上昇させると電流は増大し続けた。

EIS 測定では、どの条件においても、インピーダンスを複素平面プロットすると 2 つの半円が見られた。全てのデータは溶液抵抗 R_{sol} と、皮膜の抵抗 R_f と皮膜の電気容量 Q_f, α_f の並列回路と、電荷移行抵抗 R_{ct} と電気二重層容量 Q_{dl},α_{dl} の並列回路を直列に繋いだ等価回路により解析した。このうち、R_{ct} と R_f の和から分極抵抗 R_p を算出することができ、値が小さい程、腐食速度が大きいことがわかる。この R_p の値を比較すると、どちらの電解液でも PS の方が P0 より小さく、また、どちらの鉄粉でも $CaCl_2$ 系の方が $Ca(NO_3)_2$ 系よりも小さく、PS/$CaCl_2$ 系の腐食速度が最も大きいことがわかった。これは、PS の表面に存在する FeS により不働態皮膜が劣化したこと、また、Cl^- の孔食の影響により腐食が促進されたためであると考えられる。

【参考文献】

1) K. Nakatani, Y. Makino, Y. Shimura, T. Furumura, K. Mizusawa, J. Ushiku, H. Fukushima, T. Kaneko, A. Tsuda and M. Sakai, *Anal. Sci.*, 2013, **29**, 1103-1106.

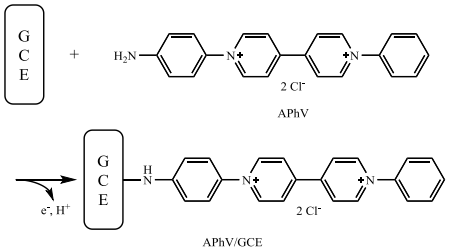
© 2018 The Polarographic Society of Japan

1P11　固定化ビオロゲンメディエーターを用いた亜セレン酸還元反応の検討

(芝浦工大院)　○小倉康寛（おぐらやすひろ）・今 林慎一郎（いまばやししんいちろう）

【緒言】 我々はメチルビオロゲン (MV^{2+}) を共存させると、本来進行しづらいセレンオキサニオン (セレン酸、亜セレン酸) の電解還元が促進されることを見出した。この反応をセレンオキサニオン除去に応用する場合、MV^{2+} 添加は環境負荷や除去コストの増加につながるため、ビオロゲン誘導体 (V^{2+}) の電極表面への固定化と、固定化電極による亜セレン酸還元について検討している。これまではアミノプロピル基を持つ *N*-(3-aminopropyl)-*N'*-ethyl-4,4'-bipyridinium dibromide を電気化学酸化して glassy carbon 電極 (GCE) 表面に固定化していた (APEV/GCE) が、$V^{2+/\cdot+}$ の酸化還元を繰り返すと電流値が減少することがわかった。水溶液中、メチル基の α 水素脱離を起点とする脱アルキル化によって MV^{2+} が分解することが報告されている [1] が、この分解反応が上述の電流減少の原因である可能性がある。本報告では、Scheme 1 に示すα 水素を持たない *N*-(4-aminophenyl)-*N'*-phenyl-4,4'-bipyridinium dichloride (APhV) を合成し、電気化学酸化して GCE に固定化した APhV/GCE のレドックス挙動を観測すると同時に、亜セレン酸還元能について検討した。

【実験】GCE を作用極として 0.1 mol dm^{-3} $LiClO_4$ と 1 mmol dm^{-3} APhV を含むメタノール中で 0 → 1.4 → 0 V の電位掃引を 5 回繰り返して、APhV を固定化した。作用極に APhV/GCE、参照極に Ag|AgCl (sat. KCl)、対極に Pt wire を用いて、0.1 mol dm^{-3} リン酸緩衝液 (PBS, pH 7) およびこれに亜セレン酸を適量添加した溶液中で サイクリックボルタモグラム (CV) を測定した。



Scheme 1　GCE 表面への APhV 固定化経路

【結果】 APhV/GCE を作用極に PBS 中で測定した CV (Fig. 1 挿入図) には、未修飾の GCE では見られなかった 2 対の酸化還元ピーク(それぞれ $E_{1/2}$ = -0.27, -0.42 V、ΔE_p = 86, 113 mV) が観測された。前者が $V^{2+/\cdot+}$、後者が $V^{\cdot+/0}$ に由来すると推測され、$V^{2+/\cdot+}$ は APEV/GCE より 0.28 V ポジティブシフトした。100 mV s^{-1} で連続掃引したときの CV 還元ピーク電流 ($V^{2+/\cdot+}$) のサイクル数依存性について、APhV/GCE と APEV/GCE を比較した (Fig. 1)。3rd ~ 1000th cycle の電流減少率は APhV/GCE では 22% であり、APEV/GCE の 55% より向上した。従って、上記還元電流の減少にアルキル基の α 水素脱離が関与している可能性がある。また、APhV/GCE は亜セレン酸還元を促進することを確認した。

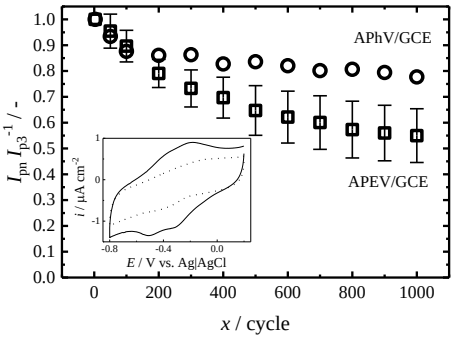


Fig. 1 （○）APhV/GCE および（□）APEVGCE を作用極とした 0.1 mol dm^{-3} PBS (pH 7) 中での CV におけるサイクル数と V^{2+} 還元ピーク電流の推移 (挿入図：0.1 mol dm^{-3} PBS (pH 7) で測定した （点線）GCE および （実線）APhV/GCE の CV)

(1) Anne L. Rieger, John O. Edwards, *J. Org. Chem.*, **53**, 1481-1485 (1988)

© 2018 The Polarographic Society of Japan

1P12　帯電した貫通孔中の電解質溶液の電気特性

（[1]京大院農、[2]甲南大理工）

○北隅優希[1]・白井　理[1]・山本雅博[2]、加納健司[1]

【緒言】

多孔質電極中の物質輸送は電気化学における重要な課題であるが、多孔質構造の系統的な制御が困難なために、その解析基盤はいまだ確立していない。その中で、多孔質材料中におけるイオン輸送を定量的に評価する基礎研究として、電解質溶液に浸漬された、規則的に配列した平行貫通孔を持つ陽極酸化ポーラスアルミナの電気特性が評価され、平板コンデンサとして考えるには大きすぎるキャパシタンス成分を持つことが見出された[1]。電場に対して平行な貫通孔中の電解質溶液が持つ容量成分の起源を明らかにすべく、細孔中の電場と電気泳動、電気浸透現象を考慮したモデルを構築し、その特性について検討した。

【モデル】

貫通孔を持ち、帯電した壁面を持つ絶縁体が電解質溶液に浸漬し電解質溶液の両端の電位差を制御した場合についてモデル化を行った。両端の電解質濃度は一定とした。有機電解質中での実験条件を模すために比誘電率 45 の媒質に 1:1 電解質が溶けた電解質溶液を考え、アニオンの拡散係数はカチオンの拡散係数の 2 倍とした。イオンの運動は Nernst-Plank 式を用いて、電位分布は Poisson 式を用いて、溶液の運動は Navier-Stokes 式を用いて表現した。それぞれの方程式を連立し、有限要素法を用いたデジタルシミュレーションを行った。

【結果】

表面が均一に 0.01 C m^{-2} で帯電した直径 10 nm、長さ 2 μm の貫通孔が 10 mM の電解質溶液に浸されている条件において計算を行った。電位差を印加すると貫通孔両端における電解質濃度が沖合濃度から変化し、壁面が正に帯電している場合は、正電位側では濃度が増加し、負側では濃度が低下した。この挙動は濃淡電池の充電として理解できる。ステップ状の電位を印加し、系を通過する電流の時間変化を追跡した結果を図に示した。指数関数的な減衰は RC 回路の充電とみなすことができる。このことから、貫通孔における容量成分はイオンの輸送と界面電気現象から表現できることがわかった。しかしながら、この応答の時定数から見積もられるキャパシタンスは実験値より 6 桁ほど大きく、容量成分を過大に見積もる結果となった。

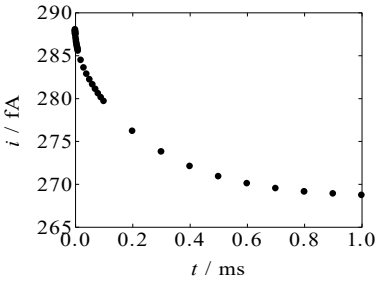


図 両端の電位差を 0 V から 0.05 V に電位をステップした時の過渡電流。

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

© 2018 The Polarographic Society of Japan

1P13　サイクリックボルタンメトリーによる抗酸化剤の DPPH ラジカル捕捉反応過程の追跡

（神戸大院海事）○堀田弘樹（ほったひろき）、松本健嗣（まつもとけんじ）、田中晴之（たなかはるゆき）

【緒言】抗酸化活性の主要な評価法の 1 つに DPPH（1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl）を用いた測定法がある。DPPH は溶液中でも長時間安定に存在できる有機ラジカル化合物である。抗酸化剤による DPPH の還元に伴う可視吸収の減衰から、抗酸化活性が評価される。しかしこの方法では、抗酸化剤がどのように変化するか、DPPH 自身は構造変化を起こさないかなど、反応の詳細を得ることはできない。そこで本実験では、この反応過程をサイクリックボルタンメトリー（CV）により追跡した。

【方法】0.3 mM DPPH 溶液（0.05 M KCl、0.05M リン酸緩衝液(pH7.4)を含む 50vol% EtOH 水溶液）に、様々な抗酸化剤を 0.1 mM となるように注入し、撹拌しながら、CV（掃引速度 1 V s^{-1}）を繰り返した。

【結果】図 1 は DPPH に対して、還元剤としてヒドロキノン（H_2Q）を混合したときの CV の時間変化である。赤線が H_2Q 混合前の状態で、DPPH の可逆な redox が 300 mV 付近に観察されている。これに、H_2Q を混合し 10 秒経た結果（青線）、−150 mV 付近に H_2Q 酸化体（ベンゾキノン、Q）の還元を示すピークが重なって観察され、さらに、900 秒後でもほぼ同程度に Q の還元電流が観察されていることが分かった。これは、DPPH と H_2Q の redox が可逆に進行していることを示している。

一方、図 2 は DPPH にカフェイン酸（3,4-dihydroxycinnamic acid）を混合したときの結果である。混合前（赤線）と、混合 10 秒後の CV（青線）を比べると、10 mV 付近にカフェイン酸の酸化体が還元される際の電流ピークが重なって見えているが、これは図 1 とは異なり 900 秒の時点ではほぼ観察されない。この理由は、カフェイン酸が酸化された後、不可逆な構造変化を起こすためと考えられる。合わせて、DPPH には変化が起こっていないことが分かる。さらに、DPPH とカテキンの反応では、カテキンのみならず DPPH も構造変化を起こすことを示す結果が得られた。その他、様々な抗酸化剤の反応を比較検討した結果を報告する。

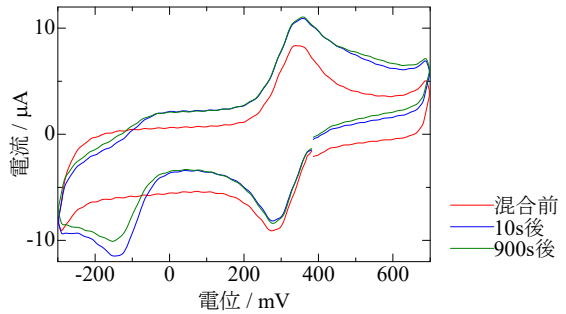


図 1. DPPH＋ ヒドロキノンの CV の時間変化

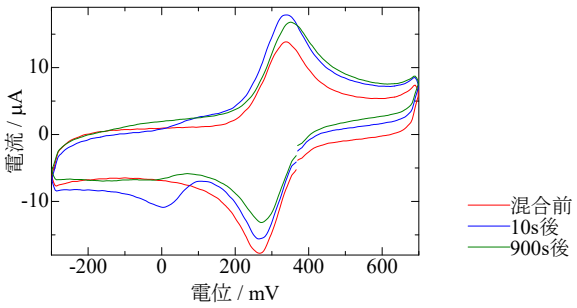


図 2. DPPH＋ カフェイン酸の CV の時間変化

© 2018 The Polarographic Society of Japan

1P14　Ru 錯体薄膜によるプルシアンブルーナノ結晶への電子移動およびイオン移動の制御

(中央大理工) 井出充俊・佐藤弘章・○芳賀正明

【緒言】レドックス活性な有機金属構造体であるプルシアンブルー(PB)薄膜はナノ細孔を持ち、$Fe^{II/II}$-$Fe^{II/III}$ によるプルシアンホワイト（PW）と PB 間および $Fe^{II/III}$-$Fe^{III/III}$ による PB とベルリングリーン（BG）間の電子移動によるイオンの取り込み・放出を伴う二段階のレドックスが起こることが知られている。本研究では、PB ナノ結晶のレドックス反応を Ru プライマー層の電位によりコントロールして、PB ナノ結晶から電極への電子移動に方向性を持たせ、イオンの取込みを制御することで、PB 細孔内でのイオン保持によるメモリ機能について検討した。

【実験および考察】 4 脚型ホスホン酸アンカー基を持つ Ru 二核錯体を逐次積層させプライマー層とした ITO 基板[1)]を Fe^{3+} と $[Fe(CN)_6]^{3-}$ の混合溶液に浸漬させることで 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作製できた。Ru 錯体のレドックス電位は架橋配位子の選択により変化させることができる。ITO//(Ru 錯体)$_n$/PB 膜の電子移動、イオン移動は電気化学水晶振動子マイクロバランス(EQCM)によりモニターした。ITO//PB では、+0.18 と +0.82 V vs. Ag/AgCl に PB の二段階の酸化還元に伴うイオンの取り込み・放出が QCM の可逆的な二段階の周波数変化として観測された。一方、プライマー層を介した ITO//(Ru 錯体)$_3$/PB ヘテロ膜では、プライマー層である Ru 錯体の酸化還元電位によって電子移動がブロックされ、PW-PB 間、あるいは PB-BG 間のみでの QCM 上での周波数変化を起こすことが可能となる。このように Ru 錯体分子膜をプライマー層として用いることで、PB ナノ結晶間との電位勾配を作ることにより、錯体膜がエネルギー障壁として働き、ナノ結晶/分子界面において電子移動をブロックできることがわかった。また Ru-NP がプライマー層の場合には二つのレドックス過程での K^+イオンの移動に大きなヒステリシスが観測された(Fig.1b)。そこで PW-PB 過程のイオンの出入りを、矩形波電位を Fig.1c のように 0.6 V—0.2 V—-0.20 V—0.2 V を印加すると、イオン移動に伴う質量変化の遅い応答ではあるが、イオンが放出された“0”とイオンが取り込まれた“1”の二つの状態を書き込み、読み出し、消去の操作として生成させることができ、イオン保持をメモリできることがわかった。

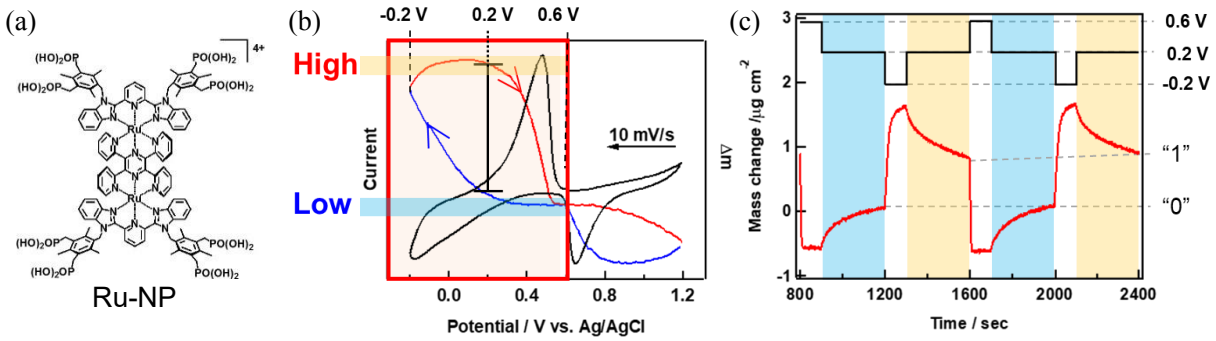


Fig. 1 (a) Ru-NP 錯体分子の構造 (b) ITO//(Ru-NP)$_3$//PB の CV および質量変化 (c) 矩形波電圧印加時の質量変化

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

© 2018 The Polarographic Society of Japan

1P15　銀微粒子電極を用いたハロゲン化物イオンの薄層クーロメトリー

(京工繊大院工芸科学)　○杉本啓伍、長谷部方希、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、希薄なハロゲンの精確な定量法の開発が求められる。イオンクロマトグラフィー等のハロゲン化物イオンの定量分析法とは異なり、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。当研究室では、これまでに銀網（バルク銀）電極を用いたハロゲン化銀の酸化析出あるいはその還元溶出を利用してハロゲン化物イオンの定量法を開発してきた[1)]。本研究では、銀微粒子電極を用いて Ag の形状を制御すれば、ハロゲン化銀塩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、これを薄層セルに適用させて Cl^- をはじめとするハロゲン化物イオンの定量下限の向上と絶対定量を目指した。

[実験] 0.1 M $AgNO_3$ を含む H_2SO_4（pH = 2）中で、ITO（Indium Tin Oxide）ガラスに銀微粒子を電流規制により還元析出させ、銀微粒子被覆 ITO（= Ag/ITO）を作製した。試料溶液として、ハロゲン化物イオンを含む 0.1 M $NaClO_4$ 水溶液を使用した。セルの構造は、上部から順に、Ag/ITO 電極、スペーサー（厚さ 100 μm)、陽イオン交換膜、内部溶液（5×10^{-3} M LiCl)、Ag/AgCl ペースト電極とし、スペーサーに開けた直径 5 mm の穴に試料溶液を滴下し、薄層を形成した。クーロメトリーの前にサイクリックボルタンメトリーを行い、ハロゲン化銀の析出電位を決定した。

[結果と考察] 電流規制により、Ag/ITO 電極の Ag 粒子密度を 1.83 mol m^{-2} としたときの 10^{-4} M Cl^- におけるサイクリックボルタモグラムの結果を図 1 に示す。銀板電極を用いた場合、AgCl 酸化析出によるファラデー電流分のピークは検出されなかったが、Ag/ITO 電極を用いることでこのピークが現れた。銀微粒子を用いることで AgCl の溶解度積が低下したためと考えられる。現在、この結果に基づいた Cl^- のクーロメトリー定量により、バルク銀での定量下限である 3×10^{-4} M[1)] の低減を目指している。

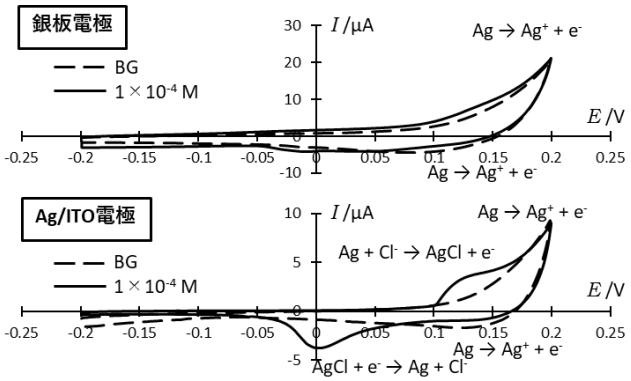


図 1 銀板電極および Ag/ITO 電極における 10^{-4} M Cl^- の AgCl 析出

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

© 2018 The Polarographic Society of Japan

1P16　比誘電率が電極界面近傍でバルクの値から小さくなると電位・キャパシタンスにどの程度影響をあたえるのか？

(甲南大理工)　○山本（やまもと） 雅博（まさひろ）

液体の比誘電率εは，液体中にあるイオンの電荷をイオン周辺の液体分子がどの程度遮蔽するかという指標と考えてよい。イオン間のクーロン力やイオンがつくる電位を 1/ε にする。水では遮蔽は水分子がもつ双極子によってなされ，比誘電率εは 80 程度であるので，±1 の電荷は 1/80 まで遮蔽される。

電極｜電解質界面において，水は強い電場にさらされており，双極子の回転が制限されることから，電極表面では比誘電率が 80 よりはかなり小さくなっているのではという提案が過去になされたが，具体的にどのように変化しているのか理論的にあるいは実験的に示されたことはなかった。Schlaich ら[1]は分子動力学計算により，OH 末端をもつ自己組織化単分子膜上の誘電率には異方性があり，表面平行方向 $\varepsilon_{\parallel}$はバルクの値とほぼ一致するものの，表面垂直方向の $\varepsilon_{\perp}$では，電極からの位置依存性があることを示した。分子シミュレーションで，時間平均が十分でないため，$\varepsilon_{\perp}$には大きなばらつきがあるものの，電極近傍で $\varepsilon_{\perp}(z=0) = 11$ とし線形に比誘電率が 80 になるものと見なせる。また，Fumagalli らは，AFM を使った局所的なキャパシタンス測定で黒鉛電極上での $\varepsilon_{\perp}(z)$を求めた。多数回の測定は再現性があり，$\varepsilon_{\perp}(z)$は非常に長距離まで電極の影響を受けており，$\varepsilon_{\perp}(z=0) = 2.1$ からある関数で与えられることを示した。

本研究では，誘電率に z 依存性のあるポアソン-ボルツマン式を数値的に解く。

$$-\epsilon_0 \nabla \cdot [\epsilon(\mathbf{r}) \nabla \phi(\mathbf{r})] = \rho(\mathbf{r})$$

その電位分布，表面電荷と電位から求めた微分容量を求める。詳しい数値計算については当日報告するが，電荷のない内部層で比誘電率が一定だとすると，電位の解析解が得られ，$\phi(z_{\mathrm{OHP}}) - \phi(0) = -\frac{\sigma}{\epsilon_0 \epsilon_{\perp}}$ となる。同じ表面電荷密度でも，$\varepsilon_{\perp}$が 80 と 11, 2.1 では，電位差は 1/80:1/11:1/2.1 =1:7.3:38 と 40 倍にもなり，その寄与は大きい。

参考文献

[1] A. Schlaich, E. W. Knapp, and R. R. Netz. Water Dielectric Effects in Planar Con_nement. *Phys. Rev. Lett.*, **117,** 048001 (2016). [2] L. Fumagalli, A. Esfandiar, R. Fabregas, S. Hu, P. Ares, A. Janardanan, Q. Yang, B. Radha, T. Taniguchi, K. Watanabe, G. Gomila, K. S. Novoselov, and A. K. Geimm *Science*, **360**, 1339-1342(2018).

© 2018 The Polarographic Society of Japan

1P17　脂質二分子膜を介した複数イオンの同時膜透過 −膜透過電流と膜透過蛍光シグナルに基づく解析−

（京工繊大院工芸科学 [1]，東北大多元研 [2]）
○大松照政[1]，堀貴翔[1]，吉田裕美[1]，福山真央[2]，前田耕治[1]

【緒言】電荷を有するイオン性物質が膜透過する場合，各相での電気的中性を保つために，他の共存イオンが同時に膜透過する．したがって，イオン性物質の膜透過の全容を明らかにするためには，複数のイオンの同時膜透過を解析する必要がある．複数イオンの同時膜透過は，電気化学測定や蛍光測定などの従来法のみを個別に用いた測定では解析することが難しい．当研究室では，複数イオンの同時膜透過を解析するため，電気化学的手法と蛍光測定を融合させた新しい膜透過解析法を開発してきた[1]．本研究では，蛍光性カチオンと共存アニオンの同時膜透過において，膜電位に同期した電流と蛍光シグナルの比から，両イオンの膜透過量を区別して定量的に評価できることを報告する．

【実験】測定セルは，上下チャンバーから成り，上部チャンバーの底中央に形成した小孔に，脂質の n-decane 溶液 (phosphatidylcholine 10 mg/ml, cholesterol 5 mg/ml) を塗布することによって BLM を形成した．イオン性蛍光物質として，Rhodamine 6G ($R6G^+$) を用いた．電気化学測定を行うために，上下チャンバー内の水相にそれぞれ銀・塩化銀電極を挿入し，2 電極間に膜電位を印加した．蛍光強度測定は，測定セルの下方に位置する対物レンズを用いて，共焦点位置を水平 BLM の 50 μm 下となるように調節し，電位の掃引と同時に BLM 近傍の蛍光強度変化を測定した．

【結果】膜電位を印加して膜透過電流と蛍光強度を同時に測定したところ，膜透過電流と膜透過した $R6G^+$ の蛍光強度が膜電位に同期して観察された．蛍光強度の変化と膜透過電流を物質量に変換し比較したところ，蛍光強度の変化量から求めた物質量よりも膜透過電流は格段に大きいことが分かった．このことは，$R6G^+$ 以外の共存イオンが同時に膜透過していることを示唆する．同時に膜透過するイオンとして，共存アニオンが予想されるため，比較的疎水性のアニオンである BF_4^- を共存させた結果，蛍光強度の変化量と膜透過電流は BF_4^- 濃度に大きく依存した．一方，BF_4^- の代わりにより親水的な Br^- を用いた場合には膜透過電流と蛍光強度の変化は BF_4^- の場合よりも小さくなった．以上の結果は，共存アニオンが $R6G^+$ と同時に膜透過していることを意味する．本研究で得られた結果は，$R6G^+$ と共存アニオンが共役して膜透過しており，共存アニオンの濃度や種類を変更することで，$R6G^+$ の膜透過を制御できることを示唆する．

[1] 吉田，島崎，仲，前田，日本分析化学会第 59 年会要旨集, **2010**, P 2069

© 2018 The Polarographic Society of Japan

1P18　セルロースナノファイバを用いた破れない金箔の作製と物性評価

（阪府大院工）○富山智大・齊藤真希・椎木　弘

１．目的

植物や微生物から得られるセルロースナノファイバー（CNF）はセルロース鎖が相互に水素結合して形成されたミクロフィブリルからなる束状構造を持つ。軽量でありながら高い機械強度や柔軟性を持つなど優れた特性を有していることから，新たな機能材料として着目されている。一方，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，ナノ粒子化によって様々な特性を発現することが知られている。そこで，本研究では CNF と金ナノ粒子を複合することによって破れない金箔の開発を行った。

２．実験

80 ℃に加熱したクエン酸ナトリウム水溶液にテトラクロロ金（Ⅲ）酸四水和物を加え，20 分間撹拌することで金ナノ粒子（粒径 30 nm）分散液を得た。金ナノ粒子分散液と CNF 懸濁液を混合して得られた複合液，または CNF 懸濁液を吸引ろ過したのち，メンブレンフィルターを乾燥することで，金ナノ粒子/セルロース複合膜，またはセルロース膜を得た。複合膜の熱分析は熱分解/質量分析計（TG/MS）を用い，ヘリウム雰囲気下，室温から 900℃まで昇温速度 20℃min^{-1} で行った。加熱後の質量から複合膜中の金含有量を見積もった。このとき，金の密度（19.3 gcm^{-3}）から，複合膜中に占める金の体積を算出した。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。

３．結果および考察

CNF 懸濁液は乳白色であり，メンブレンフィルター上に得られたセルロース膜は白色であった。完全に乾燥することでメンブレンフィルターから自立性の膜として剥離することが可能であった。金ナノ粒子分散液と CNF 懸濁液からなる混合液は赤色を呈し，典型的な金ナノ粒子の分散液として得られた。吸引ろ過によりメンブレンフィルター上に得られた膜は金体積占有率に基づく着色を示した。金体積占有率 1 vol%以下の複合膜は赤色，2 vol%以上では黒色の膜が得られた。いずれの場合も乾燥することで自立性の複合膜を得ることが可能であった。一般に溶液中で分散した金ナノ粒子は赤色を呈し，凝集に伴い青色に変化，さらに黒色沈殿を生じることが知られている。このことから，金体積占有率が 1 vol%以下では複合膜において金ナノ粒子が分散していることが明らかになった。電気抵抗測定を行ったところ，複合膜は絶縁性（1.7×10^{7} Ωcm）であった。体積占有率の増加とともに比抵抗率は急激に減少し，2.5 vol%で半導体領域の比抵抗率（4.9×10^{4} Ωcm）は 11 vol%で導電領域に達した。13 vol%における比抵抗率は 3.5×10^{-6} Ωcm であり，金属的な導電性（金板 : 2.9×10^{-6} Ωcm）を示した。さらに，引張強度を測定したところ，セルロース膜は 63 MPa，複合膜は 46 MPa，金板（膜厚 10 μm）は 6 MPa であった。

これらのことから，金ナノ粒子と CNF の複合化によって金使用量の大幅な低減化とともに，金属的な導電性，および機械強度を併せ持つ複合膜の開発が可能となった。

© 2018 The Polarographic Society of Japan

1P19　Au(111)電極/水溶液界面における *N*-アルキルピリジニウムのアニオンと協奏した吸着

（長大院工）　○石井 宏郁・相樂 隆正

【緒言】 多くの界面活性剤分子は、水中の構造規制した金属電極表面上に吸着すると、電極電位の変化に応答し様々な相変化を繰り返し起こす[1]。これまで、中性やアニオン性に比べてカチオン性界面活性剤の検討例は少ないが、*N*-decyl-*N,N,N*-trimethylammonium triflate について、Au(111)電極における詳細な検討例があり、対アニオンとイオン対を形成して中性界面活性剤として振舞うため、大きく negative な電位で脱着する[2]一方で、Br⁻を電解質アニオンに用いたときには pzc から positive な電位領域で 、Au 表面/Br⁻吸着層/界面活性剤層の静電的安定化構造を生じる [3]ことが報告されている。しかし、カチオン性界面活性剤がイオン対を形成せず特異吸着性アニオンの共存もないとき、大きく negative な電位領域ではいつも水分子の吸着が優先するのか、また、電極表面電荷が正の時に、アニオンとの共吸着二重層生成の一般性はあるのか、興味深い。本研究では、カチオン性界面活性剤 *N*-pentadecylpyridinium (**1**⁺)または *N*-hexadecylpyridinium (**2**⁺)塩について、Au(111)表面上での吸脱着挙動と共存イオンの動的挙動への効果を明らかにし、上記の問いに答えることを目的とした。

【実験】 化合物 **1**⁺の Br 塩を合成し、メタセシスによって対アニオンを Cl⁻にした(図 1)。化合物 **2**⁺は市販品から対アニオンを置換して用いた。ハンギングメニスカス配置した Au(111)単結晶電極を作用極とし、Ag/AgCl/sat-KCl 参照極に対して電位制御し、室温(25℃)で測定した。

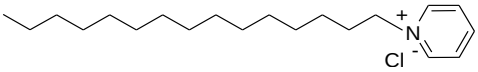


図 1 界面活性剤 **1**⁺の分子構造

【結果】 図 2 に、Au(111)/ 500 μM **1**⁺水溶液の典型的な微分容量-電位(*C-E*)曲線を示す。**1**⁺は-0.2 V(< pzc)付近で、*C* 値が最小（7 μF cm⁻²）の吸着層を形成している。negative 方向に電位掃引すると、-0.35 V 付近のピークを経て、-0.8 V に向けて *C* 値が上昇しているが、bare Au(111)の値には至っていない。この条件では **1**⁺は Cl⁻とイオン対を作っていないと想定され、H_2O 分子の吸着では、**1**⁺を完全には脱着せしめないことを示している。この確認のため、Cl⁻が存在しない条件の検討を進めている。一方、**1**⁺chloride 濃度を 1 μM にしたところ、-0.5 ~ -0.8 V で完全脱着がみられた。図 2 の 0.2 V と 0.5 V でピークは、1 μM **1**⁺chloride では現れなかった。これらの応答は、対アニオンと濃度に依存し、アニオンと協奏した吸着層の生成・消滅に対応するものと推定できる。

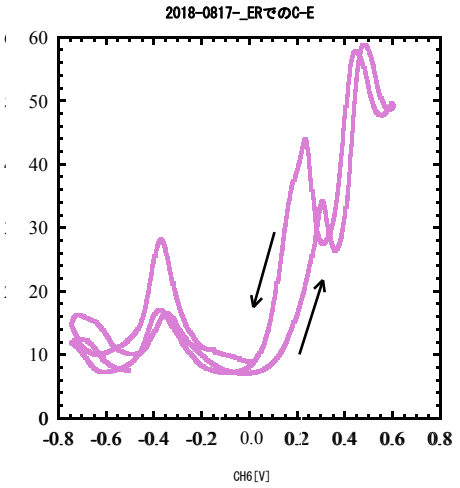


図 2　500 μM **1**⁺chloride + 50 mM KF 溶液中 Au(111)電極の *C-E* 曲線(*f* = 14 Hz).

【参考文献】[1] T. Sagara, *Bottom-Up Nanofabrication* (Eds. K. Ariga, H. S. Nalwa), Vol. 3, p. 347, American Scientific Publisher Stevenson Ranch (2009).　[2] C. L. Brosseau, E. Sheepwash, I. J. Burgess, E. Cholewa, S. G. Roscoe, J. Lipkowski, *Langmuir*, **23** (2007) 1784.　[3] J. P. Vivek, I. J. Burgess, *Langmuir*, **28** (2012) 5031.

© 2018 The Polarographic Society of Japan

1P20 Study of Organic Inhibitor Addition from Bawang Tiwai Leaves Extract (*Eleutherine americana* Merr.) for API 5L Steel in 3.5% NaCl

(Kalimantan Institute of Technology)
○Shaimah Rinda Sari・Yunita Triana・Sulistijono

【Introduction】 The use of organic inhibitor for corrosion is very interesting because the extract of this natural material is safe or non toxic, easy to obtain, biodegradable and easily renewable, economical, and environmentally friendly. One that can be used as organic inhibitor is bawang tiwai leaves extract which contains high antioxidant. This study used 3.5% NaCl as corrosive media with the concentration of bawang tiwai leaves extract from 0 ppm to 500 ppm and immersion time ranged from 10 days up to 30 days.

【Experimental】 The inhibitors were extracted from awang tiwai leaves that was cultivated in East Borneo and is used as a corrosion inhibitor for API 5L steel pipe in 3.5% NaCl environment. Functional groups of antioxidant compounds in the extract were confirmed using FTIR. Furthermore, the effect of inhibitor concentration and duration of immersion on the performance of inhibitor is evaluated through weight loss corrosion testing method and potentiodynamic polarization measurement using PGSTAT101 Autolab device with Ag/AgCl as the reference electrode and the platinum as auxiliary electrode.

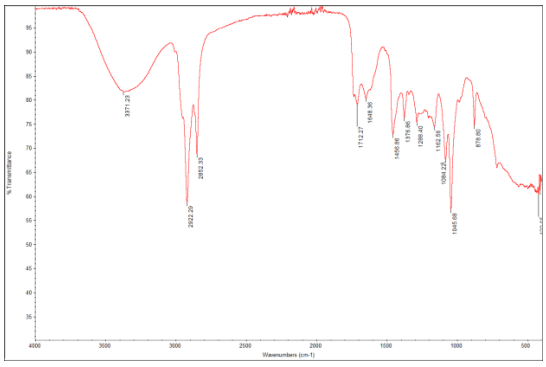


Fig. 1 FTIR results from bawang tiwai leaves extract.

【Results and Discussion】 From FTIR analysis, it is suspected that the compound contained in the extract is a flavonoid compound which is known as antioxidant. Flavonoids have several functional groups, such as carbon-carbon double bond C = C, carbon-oxygen double bond C = O and single carbon-oxygen C-O bonds (Fig. 1). The inhibitory mechanism of a corrosion inhibitor of bawang tiwai leaves extract is by donating hydrogen or electrons to free radicals and converting them into more stable products (Fig. 2).

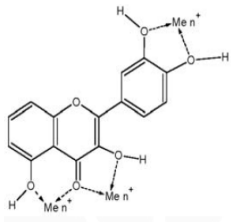


Fig. 2 The mechanism of flavonoids inhibits the formation of free radicals through metal catalysts.

The use of bawang tiwai leaves extract as an organic inhibitor was considered effective in inhibiting corrosion for API 5L steels in 3.5% NaCl environment. The highest efficiency obtained was in addition of inhibitor with concentration of 300 ppm and 20 days of immersion time, that is equal to 95,4545% (Fig. 3). This inhibitory behavior is also supported by polarization measurements where the lowest corrosion rate of 0.00128 mm/year is obtained at the same concentration and immersion time (Fig. 4).

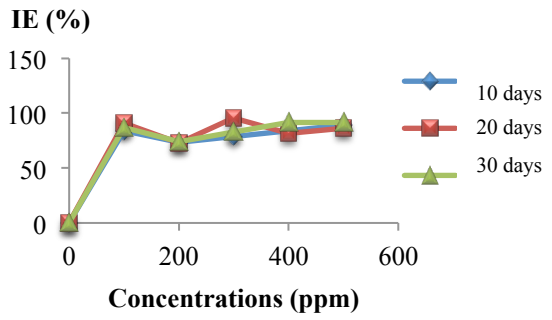


Fig. 3 Effect of concentration on inhibition efficiency in 3.5% NaCl solution.

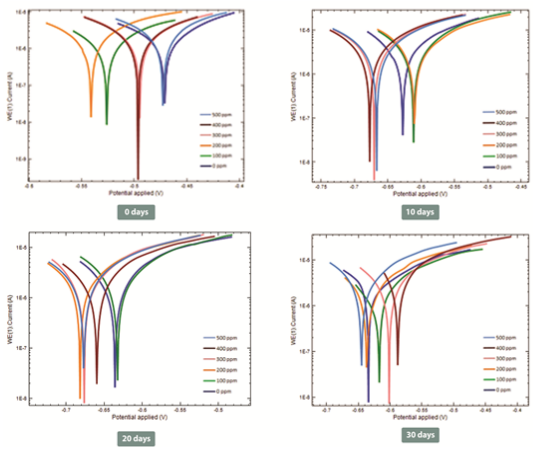


Fig. 4 The results of polarization measurement on various concentrations and immersion time of bawang tiwai leaves inhibitors.

© 2018 The Polarographic Society of Japan

1P21　自発的膜電位振動系と非振動系の共役

（京工繊大工芸科学[1]，京工繊大院工芸科学[2]）
○松本光広[1]，南井一志[2]，吉田裕美[2]，前田耕治[2]

[緒言] 味覚や嗅覚の電気信号発生のモデルとして，水相｜有機相｜水相からなる人工液膜系での自発的な膜電位振動が研究されてきた．神経伝達の視点から，人工液膜での膜電位パルスの伝播も注目されており，我々はこれまでに２つの膜電位振動系の同期現象の機構を明らかにした[1)]．細胞では，複数のイオン透過部位および電子透過部位が共役しあって振動が誘導されることがある．本研究では，一方が振動系，他方が非振動系となる２つの液膜系を共役させ，空間的に分離したイオン透過部位の相互作用について考察する．

[実験] 図１のようにガラスセル内の nitrobenzene 相 (O) に 2 本のガラス管を挿入し，内部を水相 (W1, W1') で満たし，外部を蒸留水 (W2) で満たした．W1 は 40 mmol dm^{-3} (= mM) cetyltrimethyl-ammonium chloride と 0.5 M 2-propanol を，O は 0.5 mM tetraethylammonium picrate を，O' は疎水性の異なる種々の塩を含む．W1，W1' と W2 に Ag/AgCl 電極を挿入し，振動系の電位として W1-W2 間の膜電位 *E* を，非振動系の電位として W1'-W2 間の膜電位 *E'* を測定した．スイッチにより W1 と W1' を短絡させた前後の電位変化に注目した．

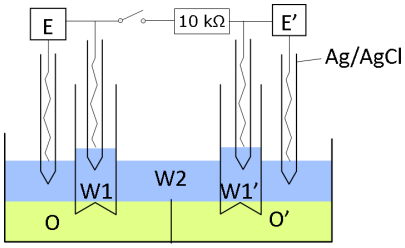


図１ 測定セル

[結果と考察] 例として，W1' は蒸留水，O' に 0.5 mM tetrapentylammonium tetrakis[3,5-bis-(trifluoromethyl)phenyl]borate を含む系の測定結果を示す．スイッチがオフのときは，*E* のみで自発的な振動が起こり，W1 と W1' を短絡させると，*E'* でも同じ周期で電位のパルスが発生し，非振動系に振動が誘導された．同時に，W1-W1' 間に流れる電流を測定すると，電位のパルスに伴い，電流にも周期的なパルスが発生した．系の組成を変えて同様の測定を行うと，電流が小さいほど誘導される電位パルスの振幅は大きかった．特に，O' に何も含まない溶媒のみのとき，電流はほとんど流れず，誘導されるパルスの振幅は最も大きく *E* の振幅と同程度であった．これは，W1 と W1' を短絡させたときに流れる電流が小さいほどオーム降下が小さくなり，定常状態での電位が高くなるため，より大きな振幅で電位パルスが誘導されたものだと考える．

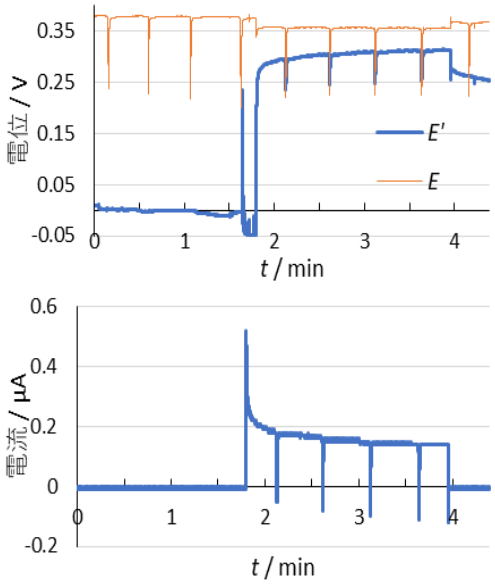


図２ 実験結果の一例

1) Y. Tatsuno, T. Kozuru, Y. Yoshida, K. Maeda, *Anal. Sci.* , 2012, **28**(12), 1145.

© 2018 The Polarographic Society of Japan

1P22　有機–無機ハイブリットマイクロビーズの開発

（阪府大工）○岩本（いわもと）　晃太（こうた）・Nguyen Q. Dung・椎木（しいき）　弘（ひろし）

【緒言】チオール基を介した単分子膜の自発的形成によって，金ナノ粒子で被覆したマイクロビーズ表面に機能性分子を導入することができる[1]。分子修飾したビーズはマイクロサイズの反応場として機能する。本研究では，ビーズ表面での選択的な重合反応を利用した機能性ビーズの開発を行っている。今回，分子インプリンティング法によりビーズ表面での分子鋳型形成を行い，その分子認識能を評価した。

【実験】金ナノ粒子被覆マイクロビーズと *E.coli*O157 をモノマー溶液に共存させ，酸化剤として過硫酸アンモニウムを添加し，ポリピロール（PPy）の重合を行った[2]。約 12 時間重合の後，ビーズを 0.1 M NaOH 水溶液に分散した（溶菌）。遠心分離の後，マイクロビーズを超純水に分散した。再度遠心分離して得たビーズを *E.coli*O157 懸濁液に分散した。遠心分離して得たビーズの表面を走査型電子顕微鏡（SEM）観察した。

【結果】重合直後のビーズを SEM 観察したところ，ビーズ表面には均一な PPy 膜が形成されており，PPy 膜に *E.coli* 細胞が取り込まれている様子が観察された。溶菌処理後，*E.coli* 細胞は完全に消失し，細胞鋳型の形成が観察された（Fig.1a）。このビーズを *E.coli* 懸濁液に加えて撹拌した。3 時間後，懸濁液から取り出したビーズを再び SEM 観察したところ，鋳型に細胞が再結合している様子が確認できた（Fig.1 b）。さらに，このビーズを異なる細菌の懸濁液に添加したが，細菌の再結合は見られなかった。これらのことより，細胞表面の化学構造に対応した精密な鋳型の形成により，標的細菌の認識が選択的かつ自発的に達成されることが明らかになった。更なる機能化を目指し，様々なポリマーをマトリクスとした鋳型形成について検討している[3]。

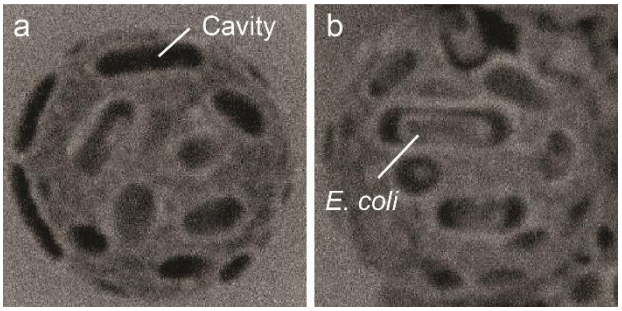


Fig.1 細胞鋳型を搭載したマイクロビーズ
a)細胞認識前，b)認識後

1) X. Shan, T. Yamauchi, Y. Yamamoto, H. Shiigi, T. Nagaoka, Analyst **143**, 1568-1574 (2018).
2) X. Shan, T. Yamauchi, Y. Yamamoto, S. Niyomdecha, K. Ishiki, D. Q. Le, H. Shiigi, T. Nagaoka, Chem. Commun. **53**, 3890-3893 (2017).
3) T. Kinoshita, D. Q. Nguyen, D. Q. Le, K. Ishiki, H. Shiigi, T. Nagaoka, Anal. Chem. **89**, 4680-4684 (2017).

© 2018 The Polarographic Society of Japan

1P23　微生物を活用した「泥の電池」のカーボンアノードにおける電子授受反応の解析

（佐賀大院工）○音谷 隼平・冨永昌人*

【緒言】 微生物燃料電池は、嫌気条件における微生物の代謝（酸化）過程で生じた電子がアノードに渡され、外部回路を介したカソードでの酸素還元により電子が消費されることで電力を得る。本研究室では、嫌気条件にするためにアノードを泥中に埋めた微生物燃料電池を「泥の電池」と呼んでいる（Fig. 1）。微生物の電子伝達機構（導電性ナノワイヤ、導電性タンパク質、メディエータ）に最適なアノードを用いることで、微生物－アノード間の効率的な電子伝達による発電量の向上が期待される。そこで本研究では、「泥の電池」のアノードにおける電子授受反応について検討した。

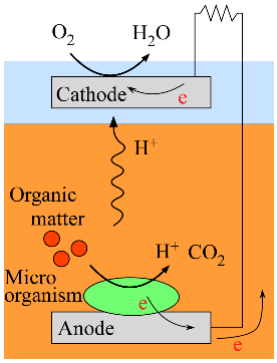


Fig. 1 Schematic illustration of mud microbial fuel cell.

【実験】 コップの底にアノードを設置し、干潟の泥を加えた。0.3 M NaCl 溶液を泥表面に加え、その泥上にカソードを設置した。電極（1×1 cm）には、KB/Ti mesh（KB）またはカーボンフェルト（CF）を用いた。窒素吸着 BET 法を用いて電極の比表面積を測定した。アノードとカソード間の外部回路に 1000 kΩ の抵抗を挿入して、常時閉回路とした（Fig. 1）。

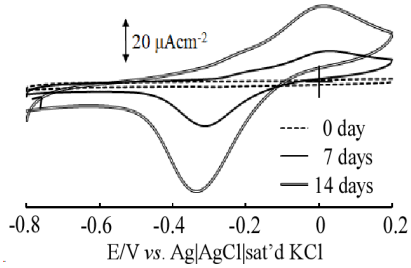


Fig. 2 Cyclic voltammograms at the carbon felt anode in a mud. Potential sweep late:5 mVs^{-1}.

【結果および考察】 「泥の電池」のアノードを作用極として、泥中におけるサイクリックボルタンメトリーを1週間ごとに測定した結果、−0.4～+0.1 V（*vs.* Ag|AgCl|sat'd KCl）に酸化還元ピークが観測された（Fig. 2）。このピーク電流値は、電極設置から経時変化に伴って増大した。また、ピーク電流値は電位掃引速度の 1/2 乗に比例して、拡散律速反応であることが解った。この結果より、この酸化還元反応は、細胞外電子伝達メディエータに基づくものと考えられた。また、このピーク電位は、嫌気性微生物のメディエータとして報告されているメナキノンの酸化還元ピークとほぼ一致した。[1]

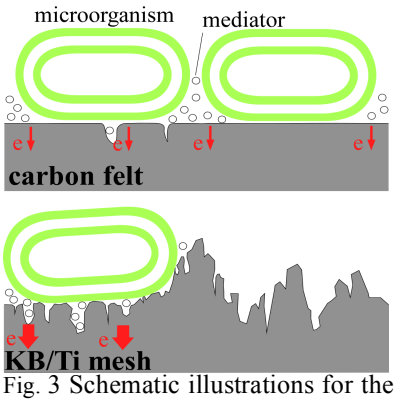


Fig. 3 Schematic illustrations for the effect of surface morphology on the electron transfer reaction between microorganism and the electrode via mediator.

電極設置から 14 日後の発電量は、CF と KB 電極の場合でそれぞれ 65 と 554 mWm^{-2} であった。これは、BET 測定により得られたメディエータサイズ（約 5 nm）以上の KB 細孔面積が、CF のそれの約 70 倍大きいためと考えられた。一方で、発電量の違いが細孔面積に比例しなかったのは、KB の凹凸上に微生物が吸着できなかったためと考えられた（Fig. 3）。

【参考文献】 1. A. Morishita et al. *J. Electrochem. Soc.* **163** (10) G166-G172 (2016).

© 2018 The Polarographic Society of Japan

1P24　イオン移動ボルタンメトリーを用いるナフィオン膜イオン透過性の評価

（京工繊大院工芸科学）　○深谷好芳（ふかやよしか）、吉田匡志（よしだまさし）、吉田裕美（よしだゆみ）、前田耕治（まえだこうじ）

【 緒言 】 燃料電池などにおけるイオン交換膜として利用されているフッ素系高分子膜の性能向上のためには、イオンの膜透過機構、分配過程の理解が必要である。当研究室では、ナフィオン®溶液から製膜したフッ素系高分子膜を水相 (W) と有機相 (O) の間に設置して、第 4 級アンモニウムイオンやアルカリ金属イオンの分配・拡散過程をイオン移動ボルタンメトリーにより解析してきた[1]。本研究では、実際に工業製品として使われているフッ素系高分子膜を用いて、各種親水性イオンの他に燃料電池において重要なプロトンの分配・拡散過程を観察することを目標とした。

【 実験 】 前処理した市販のナフィオン®膜を、目的イオンを含む溶液に 24 時間以上浸して W と平衡状態にした後、直径 2 mm の穴があいたシリコンシート 2 枚で膜を挟み、片側を W 、もう片側を O で満たした。O として 2-nitrophenyl octyl ether を用いた。支持塩として W に 10^{-3} M 親水性支持塩を、O に 0.01 M 疎水性支持塩を加えた。イオン移動促進剤として、目的イオンが Na^+ , K^+ , Cs^+ の場合は 0.01 M valinomycin を、H^+ の場合は 0.01 M tetraphenylporphine を O に添加した。W に銀塩化銀電極、O に 0.01 M TPenACl 内部水溶液と銀塩化銀からなる参照電極兼対極を設置し、W と O に電位差を印加して 膜 | O 界面を横切るイオンを電流としてイオン移動ボルタモグラムを記録した。

【 結果と考察 】 図 1 は、$MgCl_2$ 水溶液に膜を浸して平衡状態にしたのち、W に 2 × 10^{-4} M 目的イオンを添加して測定したサイクリックボルタモグラムである。0.9 V 付近の正電流ピークは、H^+ 添加によって上昇したことから、膜中の H^+ が O への移動したことに起因する。同様にして他のアルカリ金属イオンの膜から O への移動を測定した。

膜がない液液界面 W | O 系と W | 膜 | O 系において、電流ピークが生じる電位の差 (ΔE_p) を比較した結果を表 1 に示す。E_p は膜から O へ目的イオンが移動するときの界面移動電位である。電位が正側であるほど O へ移動しにくい。E_p が大きいほど膜のスルホ基とカチオンとの相互作用が大きいことを示し、相互作用は $K^+ > Cs^+ > Na^+ \approx H^+$ の順であった。

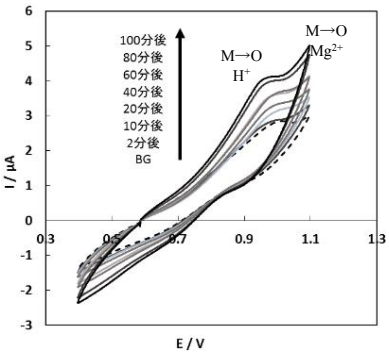


図 1　2 × 10^{-4} M H^+ を添加したときのボルタモグラム

表 1　W | O 系と W | M | O 系のピーク電位 (E_p) の比較　　単位：V

	E_p (W|O系)	E_p (W|M|O系)	ΔE_p
H^+	0.70	1.02	0.32
Na^+	0.65	0.95	0.30
K^+	0.34	0.85	0.51
Cs^+	0.39	0.81	0.42

（ $\Delta E_P = E_{p\,(W|M|O\ 系)} - E_{p\,(W|O\ 系)}$ ）

[1] 吉田匡志, 京都工芸繊維大学修士論文 (2016).

© 2018 The Polarographic Society of Japan

1P25 オンチップ液体クロマトグラフィーのための電気化学検出器の開発－電極設計への幾何形状からのアプローチ

（[1]北大院工・[2]北大院総合化学）　○石田晃彦[1]・西山慶音[2]・干川 晃生[2]

【緒言】オンチップ液体クロマトグラフィーのようなマイクロ分析システムにおいて電気化学検出法は有用な検出法である．マイクロ流路内への電極の組み込みが標準的な微細加工技術で達成でき，誘導体化なしに測定できる物質が多いからである．電気化学検出法の高感度化のためには交互くし型電極が提案されているが，対象物質の可逆性とバイポテンショスタットが必要である．一方，一電位測定系では高感度化の試みはほとんどない．電極面積を減少させると，S/N 比が増加するのに対し，電流値が低下して検出困難になるというジレンマがその原因である．そこで，本研究では，電極の幾何学形状の観点から感度向上に取り組み，一電位測定系の検出器を開発した．

【実験】検出器の作製のため，微細加工技術を用いてポリスチレン基板表面に金薄膜からなる電極（作用電極，対電極，参照電極）を作製した．この基板にポリジメチルシロキサンで作製したマイクロ流路を接合して検出器とした．電極の性能評価のためは，検出器にマイクロ HPLC ポンプとインジェクターを接続し，モデル物質を注入して所定電位で電流値を測定した．

【結果と考察】本研究では，チャンネルフロー系とウォールジェット系の 2 種類のフロー系で検出器デザイン（電極形状）を検討した．その際，電極反応を断続化することにより流れ方向に沿った拡散層の成長をリセットすることで常に薄い拡散層が形成するよう電極を設計した．チャンネルフロー系では，微小バンド電極を適当な間隔で配置し，一端を連結した単一くし形電極とし，ウォールジェト系では同心円型電極とした（Fig. 1）．各電極でフェロシアン化カリウムの検出限界（S/N = 3）を求めたところ，単一くし形電極では 3.1 nM であり，同心円型電極では 0.28 nM であった．これらの感度はマイクロ流体系での電気化学検出において既報よりも数十倍優れたものであり，電極形状の幾何学的アプローチの有用性を実証するものである．

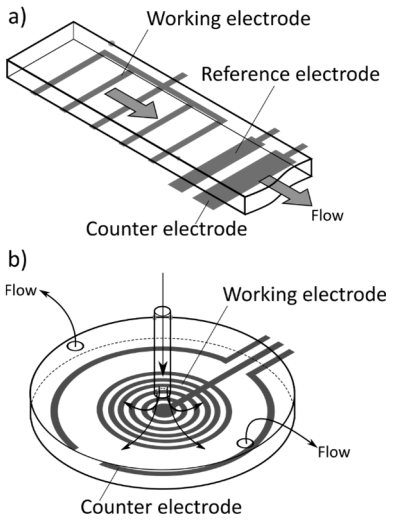


Fig. 1 Schematic illustration of electrochemical detectors: a) channel flow type, b) wall-jet type.

【謝辞】本研究の一部は JSPS 科研費 JP23550087 および JP 17K05892 の助成を受けたものである．

© 2018 The Polarographic Society of Japan

2P01　水素吸蔵金属パラジウムを基盤電極とする pH センサの特性評価と設計

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

【緒言】pH の測定は生物、化学、医療、工業などさまざまな領域で必要不可欠とされている。従来より、pH 指示薬、水素電極及びガラス電極によって pH が評価されてきた。なかでもガラス電極は安定で取り扱いが容易なので幅広く使用されてきた。しかし、ガラス電極は破損しやすく、電極の微小化が困難であり、またアルカリ誤差を避けられないため、これらの課題を克服する水素イオン選択性電極の構築が求められている。そこで、今回、パラジウムを基盤電極とし、電極の表面を水素化物で修飾した水素イオン選択性電極について検討をした。

【実験】水素イオン選択性電極として、パラジウム表面にパラジウム水素化物を被覆した水素イオン感応型固体膜電極を作製した。まず、金属パラジウムを 0.1 M の塩酸溶液中で十分に水素発生が生じる–0.9 V vs. Ag|AgCl|sat.KCl に保持し電解を行った。このようにして水素化物で表面を修飾したパラジウム電極を作製し、水素イオンに対する感応特性を調べ、電位応答機構についても検討した。

【結果と考察】Fig. 1 に示すように、本 pH センサは pH 1 から pH 13 までの領域で pH に対し直線的に応答し、その傾きは –56 mV pH^{-1} であった。応答時間は 5 秒以内であった。水素吸蔵合金の安定性を確認するために 1 ヶ月間の連続測定を行ったところ、電位のずれは 5 mV 未満であった。塩酸中で酸誤差について検討したところ，塩酸の濃度が 3 M 以下の場合は応答に影響が見られなかった。アルカリ誤差はカリウム及びナトリウムに対しては見られなかったが、リチウムについては 1 M 以上では影響を受けることが分かった。これは、合金形成のためと考えられる。

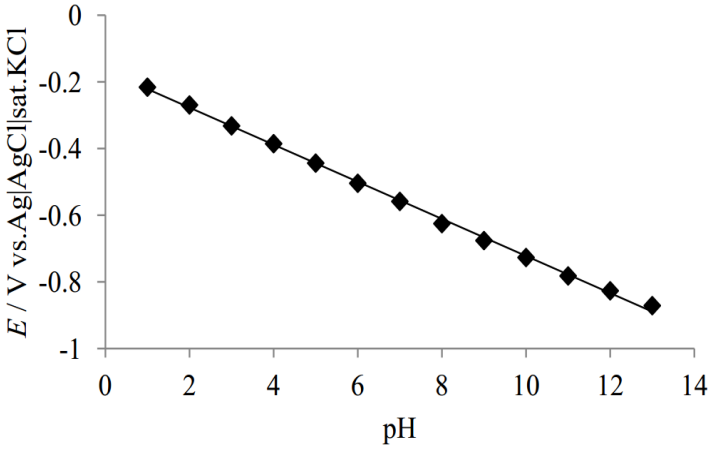


Fig. 1. pH response of the modified palladium electrode

© 2018 The Polarographic Society of Japan

2P02　イオン移動ボルタンメトリーと非ボルン型溶媒和モデルに基づく薬剤吸収の評価

（神戸大院理）　○吉田絵里奈・大堺利行

【緒言】薬剤は，生体内での吸収，分布，代謝，排泄という 4 つの過程に対して良好な活性を示すことが求められる．特に吸収過程の予測は，創薬での初期段階のスクリーニングにおいて重要で，近年では人工脂質膜透過性試験（PAMPA）を用いることで，ハイスループットスクリーニングを可能にしている．先に我々は，油水界面を用いるイオン移動ボルタンメトリー法（ITV）によって測定されたイオンの標準移動電位（$\Delta_{\mathrm{O}}^{\mathrm{W}}\phi^{\circ}$）が，各種カチオン性薬剤の PAMPA における膜透過係数（P_{pampa}）を予測する良い指標となることを示した [1]．本発表では，新たに 8 種のカチオン性薬剤について ITV 測定を行い，非ボルン型溶媒和モデル [2] を用いて$\Delta_{\mathrm{O}}^{\mathrm{W}}\phi^{\circ}$の精度良い予測が可能であることを示した．この結果に基づき，P_{pampa}の *in silico* での予測の可能性についても論じる．

【方法】ガラス毛細管の先端に微小な 1,2-ジクロロエタン／水（DCE/W）界面を作製し，各種薬剤カチオンについて ITV 測定を行った。水相の pH を変化させて測定を行い，各種薬剤イオンの$\Delta_{\mathrm{O}}^{\mathrm{W}}\phi^{\circ}$と中性体の分配係数（$K_{\mathrm{D}}$）を決定した。

Gaussian09 による量子化学計算により，真空中の薬剤イオンの構造最適化を行い，Merz-Kollman 法を用いて部分原子電荷を求めた．そして，先に開発したプログラムを用いて薬剤イオンの van der Waals 表面の局所電場（E_i）を決定した．この計算に基づき，非ボルン型理論 [2] による解析を行った．

【結果】Fig. 1 に，先に 9 種類の薬剤カチオンを含む 26 種類のカチオンについて ITV 測定で求めた$\Delta_{\mathrm{O}}^{\mathrm{W}}\phi^{\circ}$より算出した標準イオン移動エネルギー（$\Delta G_{\mathrm{tr}}^{\circ,\mathrm{W}\to\mathrm{O}} = \Delta_{\mathrm{O}}^{\mathrm{W}}\phi^{\circ}/zF$；$z$ はイオン価数）の実験値に対し，非ボルン型溶媒和モデルを適用して得られた回帰式から求めた理論値をプロットした（青丸）．良い直線関係が得られ，平均絶対誤差（MAE）＝1.9 kJ mol^{-1} の高い精度で $\Delta G_{\mathrm{tr}}^{\circ,\mathrm{W}\to\mathrm{O}}$（または$\Delta_{\mathrm{O}}^{\mathrm{W}}\phi^{\circ}$）を予測できることが示された [2]．このプロットに，さらに今回測定した 8 種類のカチオン性薬剤のデータをプロットした（赤丸）．図に示すように，先に報告した回帰式により$\Delta G_{\mathrm{tr}}^{\circ,\mathrm{W}\to\mathrm{O}}$を精度良く見積もれることが確認された．

なお，DCE/W 界面での$\Delta_{\mathrm{O}}^{\mathrm{W}}\phi^{\circ}$は PAMPA における薬剤の人工膜への分配係数（$K_{\mathrm{D,M}}$）と良い相関がある [1]．先に開発したデジタルシミュレーション法を併用すれば，薬剤の *in silico* での膜透過性の予測が可能であることが示唆された．

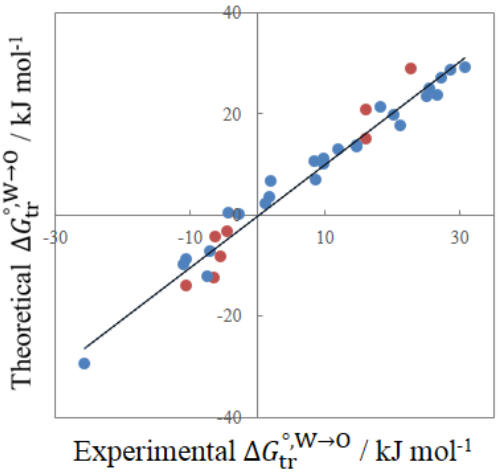


Fig. 1. $\Delta G_{\mathrm{tr}}^{\circ,\mathrm{W}\to\mathrm{O}}$の理論値と実験値の比較

1) Y. Fujii, E. Yoshida, T. Osakai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, DOI: 10.1246/bcsj.20180220. 2) A. Yamada, E. Yoshida, K. Eda, T. Osakai, *Anal. Sci.*, **34**, 919 (2018). 3) M. Nakamura, T. Osakai, *Eur. J. Pharm. Sci.*, **91**, 154 (2016).

© 2018 The Polarographic Society of Japan

2P03　ケギン型ポリタングステン酸イオンの電気化学的研究5：仮想原子を用いた量子化学計算による検討

（神戸大院理，理研 R-CCS*）髙﨑亜希（たかざきあき），○枝（えだ）和男（かずお），大堺利行（おおさかいとしゆき），中嶋隆人（なかじまたかひと）*

【緒言】 ケギン型ポリタングステン酸イオン$[(XO_4)W_{12}O_{36}]^z$, X=P, As, Si,･･･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 XO_4 の O とケギン骨格の W の結合（μ_4-O–W）の結合原子価 s に線形依存することを見出している[1,2]．この線形依存の起源を明らかにするため，これまでに実在するケギン（実ケギン）および中心原子 X を点電荷に置き換えた仮想的なケギン（仮想ケギン）イオンの第一原理電子状態計算を行った[3,4]．今回の発表では，点電荷に原子軌道を加えた場合の仮想のケギン型タングステン酸イオンの計算結果について報告する．

【実験】 原始ガウス関数の指数と縮約係数の調整により X'–O 距離が変わる sp-shell 型の軌道をもつ仮想原子 X'を中心原子とする仮想ケギンイオン$[(X'O_4)W_{12}O_{40}]^z$ の第一原理電子状態計算を，分子科学計算ソフトウェア NTChem を用いて行った．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 NEC LX 406Rh-2 を用い，1 ノード 40 コアでの並列計算により実施した．X'以外の原子の基底関数には 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】 今回の仮想ケギン（●，○），点電荷の仮想ケギン（■，□），実ケギン（▲，△）およびその XO_4 の O の位置を変えた仮想ケギン（▲，△）の計算結果を図 1 に示す．仮想原子に原子軌道を加えることによって点電荷だけの場合より電子密度（W 原子の gross electron population *GEP* と net electron population *NEP* およびμ_4-O–W 結合の bonding electron population μ_4-*BEP*）の変化が穏やかになり，電子親和力 A_{LUMO} の値も実ケギンの計算結果に一致する。今回の計算結果も「酸化還元電位（A_{LUMO} と関係する）の結合原子価 s への線形依存は，s の増加に伴って起こる *NEP*（W 原子上の電子密度）の減少によるものである」と言う我々の以前の結論[3,4]を支持するものである。そして，単純な原子軌道を加えた仮想ケギンの計算であっても十分な計算精度を持ち，実ケギンの中心原子の特異性を排除して観測点を増やす（実ケギンの計算では観測点が少ない）ことができるため，ケギンの酸化還元挙動を議論する上で有効であることを示す．

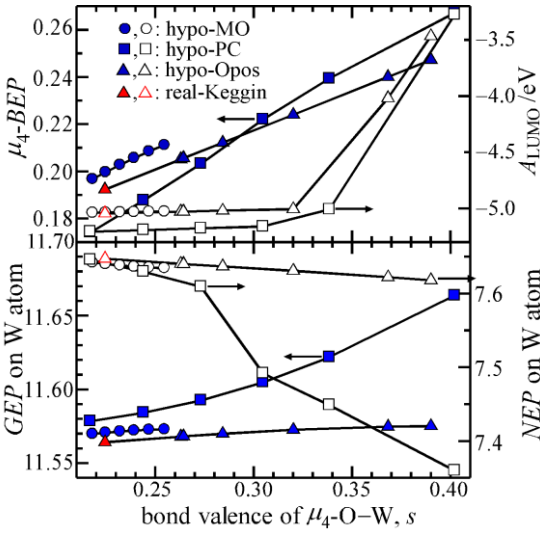


図 1.　電子親和力と電子密度の結合原子価 s に対するプロット（z =–3）

【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*, **121**, 7684 (2017), [4] A. Takazaki, K. Eda, T. Osakai, T. Nakajima, *J. Comput. Chem. Jpn.*, **16**, 93 (2017).

© 2018 The Polarographic Society of Japan

2P04　Eu(III)および Tb(III)錯体の電子状態と電気化学発光特性

(九大院工 [1]) ○石松亮一[1], 國澤栄里[1]、中野幸二[1]、今任稔彦[1]

[緒言] Eu(III)ならびに Tb(III)錯体は、一般に、ストークスシフトが大きく、発光スペクトル非常にシャープであり、発光波長が配位子にほとんど影響を受けないといった興味深い特性から、発光材料として様々な分野に応用されてきている。これらの特徴は、より外側にある $5s^2$ と $5p^6$ 軌道によって遮蔽されている 4f 軌道間で電子遷移が起こり、発光することに由来している。Eu(III)や Tb(III)錯体は電気化学発光（ECL）にも用いられているが、酸化還元電位が配位子の種類に影響を受けるため、解析が困難である。そこで本研究では、密度汎関数理論（DFT）に基づく計算によって、錯体とその酸化還元状態の電子状態を明らかにし、これらを基に電気化学発光のメカニズムを明らかにすることを目的とした。用いた錯体の構造を図 1 に示す。

[実験] 0.1 M の tetrabutylammonium hexafluorophosphate ($TBAPF_6$)を含む 1~2 mM Eu(III)または Tb(III)錯体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 = 1.6 or 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。ECL を観察する際には、共反応体として 10～20 mM の TBA $(S_2O_8)_2$ を添加し、負電位方向に掃引した。ECL は、白金 disk 電極の下方に設置した光ファイバーで分光器を接続した EMCCD カメラ (ProEM 512,Princeton Instruments)に導入し、ECL スペクトルを取得した。DFT 計算は Gaussian16 ソフトウェアを使用し、中性状態の構造最適化には B3LYP 汎関数を用い、Eu および Tb の基底関数には CEP-4G を、その他の原子には 3-21G を用いた。エネルギー計算を行う場合には B3LYP と SDD（Eu と Tb）と 6-31G+(d)（その他の原子）を基底関数に用いた。

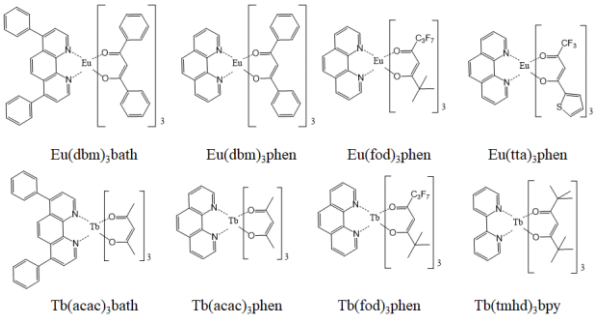


図 1.　測定に用いた錯体の構造。

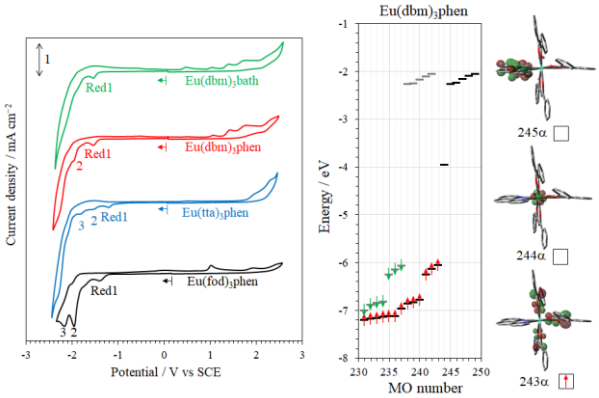


図 2.（左）Eu(III)錯体のサイクリックボルタモグラムと（右）Eu(dbm)3phen の DFT 計算より得られた電子状態。

[結果と考察] Eu(III)錯体について、得られたサイクリックボルタモグラムと Eu(dbm)$_3$phen の電子状態を図 2 示す。DFT 計算より、Eu(dbm)$_3$phen の LUMO は Eu 金属中心に分布しており、第一還元で $Eu^{3+/2+}$ の還元が起こっていると考えられる。LUMO+1 の分布より第 2 還元では配位した phen の還元が起こっていると考えられる。一方、HOMO の分布より第一酸化は配位した dbm^-に由来していると考えられる。ECL 応答と酸化還元電位の関連性は当日発表する予定である。

© 2018 The Polarographic Society of Japan

2P05　溶融ホウケイ酸ガラス中におけるＦｅの酸化還元挙動

（原子力機構[1]）
○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]

【緒言】核燃料再処理プロセスで生じた高レベル放射性廃液は，交流通電のジュール熱によりホウケイ酸ガラス原料と溶融混合され，ガラス固化体に製造される．この固化体製造等の費用低減策として，ガラス原料へ充填する廃液量の増加が望まれ，ガラス原料組成の検討が進められている．今回，模擬廃棄物ガラスに Fe(III)と Fe(II)が共存する点に着目し，溶融ガラス中における Fe(III)|Fe(II)対の酸化還元挙動を測定した．

【実験】Al_2O_3 ルツボに装荷したガラス試料を大気下 1000ºC で加熱溶融し，電極を浸漬して電気化学測定装置 HAG-3001（北斗電工㈱製）によりサイクリックボルタンメトリ（CV）等を実施した．ガラス試料は，**表１**に示す現行原料 N10 や単純組成原料 NBS 等へ Fe_2O_3 を添加し，1150～1200ºC で別途調製した．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　原料ガラスの組成（単位：mol%）

	SiO_2	B_2O_3	Al_2O_3	CaO	ZnO	Li_2O	Na_2O
N10	57.31	15.09	3.63	3.94	2.72	7.40	9.91
NBS	63.89	16.82	－	－	－	－	19.29

【結果】2000 $mVmin^{-1}$ で測定した溶融ガラス中での Fe(III)|Fe(II)対の酸化還元挙動は，N10 試料(**図１**中の細線)，NBS 試料(太線)とも還元反応が–0.7 V 付近に，酸化反応が–0.5 V 付近に観察された．原料 NBS(点線)は Na 析出(–1.4 V)－O_2 発生(0 V)間に有意な反応は観察されないが，原料 N10(一点鎖線)は Zn(II)|Zn(0)対の析出反応(–1.1 V)と溶出反応(–0.9 V)が現われ，Fe(III)|Fe(II)対の反応と重畳する．交流通電のガラス溶融プロセスは電極間に電位窓以上の電位差を印加することから，溶融ガラス中において廃液成分の Fe(III)|Fe(II)対の酸化還元反応と現行原料成分の Zn(II)|Zn(0)対の析出溶解反応が競合することを確認した．

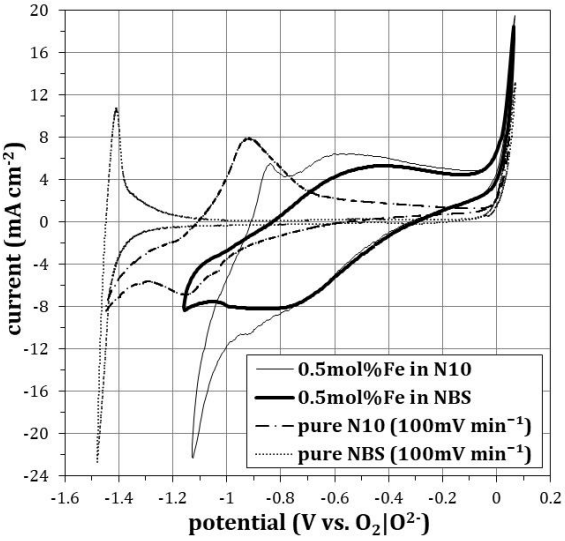


図１　1000ºC 溶融ガラスの CV 結果

© 2018 The Polarographic Society of Japan

2P06　液液界面における PAMAM デンドリマーと水溶性 8-キノリノール錯体の分子間相互作用

（金沢大院自然）　○金井 祥 平・永谷広久・西山嘉男・井村久則

【緒言】ポリアミドアミン（PAMAM）デンドリマーは規則的な繰り返し構造を持つ多分岐高分子である。PAMAM デンドリマーは末端官能基の種類によって帯電状態が変化し、pH や電位に依存して有機分子を包接することが明らかにされている [1)]。本研究では、PAMAM デンドリマーの分子包接能を応用した新奇な金属イオンの分離・検出系の開発を目的として、高感度分光光度試薬である 8-quinolinol-5-sulfonate（QS）錯体と、第 4 世代アミノ末端（G4 PAMAM-NH_2）およびヒドロキシ末端デンドリマー（G4 PAMAM-OH）による分子間相互作用を分光電気化学的に解析した。

【実験】デンドリマー存在下における吸収・蛍光スペクトルから、水溶液中における Al(III)-QS 錯体とデンドリマーとの相互作用を検討した。液液界面における測定では、水相と 1,2-dichloroethane（DCE）相の界面を四電極式ポテンショスタットで分極し、電位変調蛍光（PMF）分光法を用いて界面反応機構を検討した。

【結果と考察】G4 PAMAM-OH および G4 PAMAM-NH_2 共存下では、pH 6 の水相中において Al(III)-QS 錯体の蛍光強度が増加した。また、吸収スペクトルにおいて 308 nm 付近の HQS^-の吸光度が減少したことから、Al(III)-QS 錯体の形成が促進されることが明らかになった。水|DCE 界面における PMF 測定から、Al(III)-QS 錯体のイオン移動応答（–0.30 V）がデンドリマー存在下で負電位側にシフトし、Al(III)-QS 錯体が水相中で安定化されたことが示唆された。G4 PAMAM-OH 共存系では、0.39 V 付近でデンドリマーのイオン移動による PMF 応答が観測され、G4 PAMAM-OH と Al(III)-QS 錯体のイオン会合体が相間移動していることが示された（**Figure**）。G4 PAMAM-NH_2 共存系では、0.3 V より正電位側でアニオン種の吸着応答が観測され、界面領域で正に帯電した G4 PAMAM-NH_2 と Al(III)-QS 錯体が特異的に相互作用することが示唆された。以上から、デンドリマーの末端官能基によって界面における Al(III)-QS 錯体との相互作用が変化することが明らかになった。

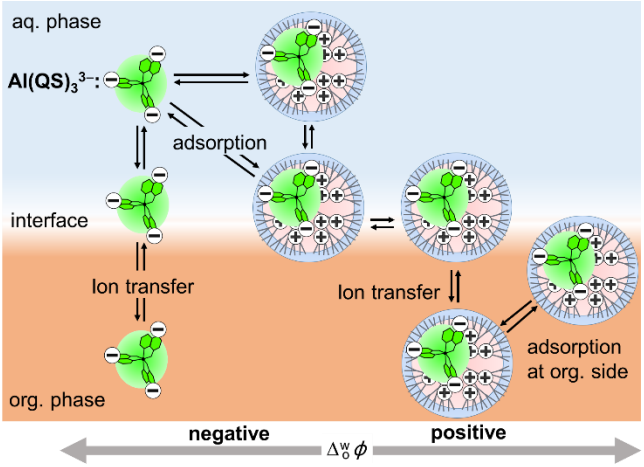


Figure. Schematic drawing of interfacial behavior of $Al(QS)_3^{3-}$ in the presence of G4 PAMAM-OH at pH 6.

1) H. Nagatani, T. Sakamoto, T. Torikai, T. Sagara, *Langmuir*, **2010**, *26*, 17656.

© 2018 The Polarographic Society of Japan

2P07 Enterohemorrhagic *E. coli* O157 recognition by molecular imprinting copolymer

(阪府大院工) ○Nguyen Quang Dung・岩本 晃太・木下 隆将・椎木 弘

【**Introduction**】The specific detection of pathogenic agents is essential for its prevention and suppression. Although antibodies are useful tools for biosensing, it requires a time-consuming laborious purification procedure to produce an antibody by immune response. Therefore, molecularly imprinted polymer (MIP) technique appears to be a promising alternative method that can mimic the function of the antibody and simplify the preparation of antigen receptor. In this work, we have succeeded to fabricate an optical nanolable for *E. coli* O157 bacteria based on MIP technique utilizing unique optical properties of gold nanoparticle (Au NP).

【**Experimental**】Poly-*N*-isopropylacrylamide (NIPAm) is well-known as a temperature responsive polymer, which is hydrophilic below 305 K but becomes hydrophobic above 305 K. Hydrophilic O157-antigen templates were incorporated into NIPAm copolymer while it was polymerized at 298 K. The sphere-like nanocomposite particles which diameter were 100 nm were formed after the polymerization was completed. The dispersion of the nanocomposites was dialyzed at 313 K in order to remove O157-antigen templates and we obtained the complementary cavities of O157-antigen on the nanocomposites.

【**Results**】The nanocomposites spontaneously bound on the surface of *E. coli* O157:H7 and O157:HNM in an aqueous solution and enhance their light scattering intensity. According to dark-field microscopy, strong scattered light was observed on the bacterial surface of *E. coli* O157 cells. Light-scattering intensity of the single bacterial cell was enhanced about 5 times by binding of the composite (Figure 1). On the other hand, the composites hardly bound on the surface of *E. coli* O26:H11 and O-rough. These results indicate that the imprints on the nanocomposite recognized O157-antigen, and it selectively bound on E. coli O157. We believe that our method contributes to the development of a new bacterial sensing system based on artificial antibodies.

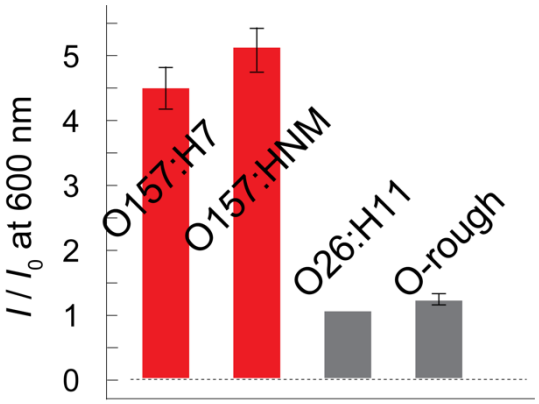


Figure 1. Enhancement rate of light-scattering intensity (I/I_0) of the bacterium cells by binding with the nanocomposites.

References:

[1] H. Shiigi, T. Kinoshita, M. Fukuda, D. Q. Le, T. Nishino, T. Nagaoka, Anal. Chem., 87, 4042-4046 (2015).

[2] T. Kinoshita, D. Q. Nguyen, D. Q. Le, K. Ishiki, H. Shiigi, T. Nagaoka, Anal. Chem., 89, 4680-4684 (2017).

© 2018 The Polarographic Society of Japan

2P08　直接電子移動型酵素電極反応のための金電極陽極酸化法の提案

（京大院農）　○高橋優依・阪井研人・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を共役させた反応は酵素電極反応と呼ばれ，バイオ燃料電池やバイオセンサの基盤技術となる．特に，酵素が電極と直接電子の授受を行う反応を，直接電子移動(Direct Electron Transfer: DET)型酵素電極反応と言い，酵素と電極のみのシンプルな系で構築されるため，デバイスの小型化が可能である．DET 型反応を実現するためには，酵素が，電極と直接電子授受できる酸化還元部位を電極側に向けて吸着することが重要であるため，DET 型反応の観察される酵素は限られている．DET 型反応は電極表面の形状に大きく影響を受け，特に酵素程度の大きさの細孔構造が効率的に酵素電極間の電子授受に有用であることが示唆されており(1)，様々な多孔質電極上での DET 型反応が検討されてきた．本研究では，還元剤を含む溶液中で，金電極を酸化させることによる，表面に多孔質構造を有する金電極の作製に注目した．還元剤としてグルコースを用い，電解条件を制御することで金電極表面の多孔質構造をコントロールし，モデル酵素としてビリルビンオキシダーゼ(BOD)を使用し，電極表面の状態が DET 型反応に及ぼす影響を調べた．

【方法】金電極をリン酸緩衝液にて pH を 7 に固定した 1 M グルコース溶液中で，1.7 V *vs.* Ag/AgCl/KCl(sat.) の電位を印加し，金多孔質電極を作成した．作製した電極に BOD を修飾し，酵素機能電極を作成した．電気化学測定は，回転電極法で行った．また，作製した金多孔質電極の表面積を充電電流から見積もった．

【結果】pH 7.0, 25 °C, 4000 rpm, 酸素飽和条件において記録された電流―電圧曲線を図 1 に示す．金平板電極では触媒電流が観測されず，陽極酸化法を用いて作製した金多孔質電極では BOD による触媒的酸素還元にもとづいたシグモイド型の電流―電圧曲線が得られた．0.3 V より負電位側において定常電流が電位に依存しないことは，金多孔質電極上での BOD の配向分布が極めて狭いことを意味しており，BOD の DET 型反応場として有用な多孔質電極を作製できたと結論できる．充電電流より見積もった多孔質電極の表面積と 0.1 V における BOD の酸素還元の電流密度の電解時間依存性を図 2 に示す．触媒電流値と電極表面積の間には良好な対応が得られた．電流電圧曲線の形状を変化させることなく，触媒電流が電解時間に応じて増加したことから，電解時間を長くすることで，BOD の DET 型反応場にとって有用な電極表面の面積を増やすことができると考えられる．

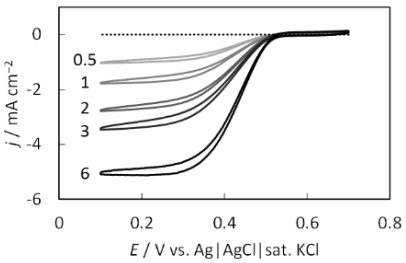


図 1 ：BOD による触媒的酸素還元電流
点線：金平板電極　実線：陽極酸化金電極（図中の数字は電解時間(h)を示す）

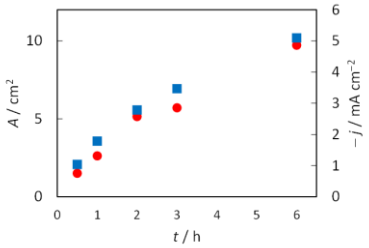


図 2 ：電極表面積（丸）および DET 型触媒電流（四角）の電解時間依存性

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

© 2018 The Polarographic Society of Japan

2P09　単層カーボンナノチューブ上に合成した含窒素カーボンの酸素触媒還元反応

（佐賀大院工）○鷹取拓弥（たかとりたくや）・冨永昌人（とみながまさと）

【緒言】燃料電池の酸素還元反応 (ORR)の触媒として、白金を使用しない低コストかつ優れた電気的活性を有する触媒の研究が行われている。窒素をドーピングしたカーボンは、高い ORR 触媒活性を示すことが解っている [1]。本研究では、導電性・比表面積が大きい単層カーボンナノチューブ (SWCNT)の表面を、アミノ酸から合成した含窒素カーボンのナノ薄膜で修飾することで、高い ORR 触媒活性を有する電極の開発を目指した。

【実験】金ワイヤー上に合成した SWCNT を 0～5 min 間の UV-オゾン処理をした。処理後の O_3-SWCNT を 10 mM のアスパラギン酸（Asp）溶液に浸漬・乾燥後、200 ℃で加熱し、O_3-SWCNT-Asp 電極を作製した。サイクリックボルタンメトリーはアルゴンまたは酸素雰囲気下の 0.1 M リン酸緩衝液（pH 7.0）中で行った。

【結果・考察】Asp 未修飾 SWCNT 電極と 0 min、5 min の UV-オゾン処理をした SWCNT-Asp（O_3-SWCNT-Asp）電極では、いずれも-0.05 V（vs. Ag|AgCl|sat´d KCl）付近から酸素還元電流が観測された (Fig. 1)。また、これらの電極で観測された酸素触媒還元電流値は、Asp 修飾の有無もしくは、オゾン処理の時間に依らずほとんど同じであった。一方、O_3 (1 min)-SWCNT-Asp 電極では、UV-オゾン処理時間 0 min、5 min の SWCNT-Asp 電極よりも約 0.1 V 貴電位側の +0.05 V 付近から酸素還元電流が観測された。さらに、その電流値は、O_3 (0 min)-SWCNT-Asp 電極の約 3 倍であった。

電極表面の TEM 測定の結果、電極表面の形状の違いは特に観測されなかった。XPS 測定の結果、Asp 未修飾 SWCNT 電極と O_3 (0, 1, 5 min)-SWCNT-Asp 電極の C/N 比はほとんど同じ値の 94～96/6～4 であった。また、400 eV 付近にアミン型窒素をごく一部含むもののグラファイト型窒素を主にした N (1s)ピークが観測されたが、特に電極間の違いは見られなかった。一方、C (1s)ピークでは、N-C=O (288 eV) ピークでの電極間の違いは見られなかったが、C-N (286 eV 付近)ピークは、オゾン処理時間の増加に伴い大きくなった (Fig. 2) 。

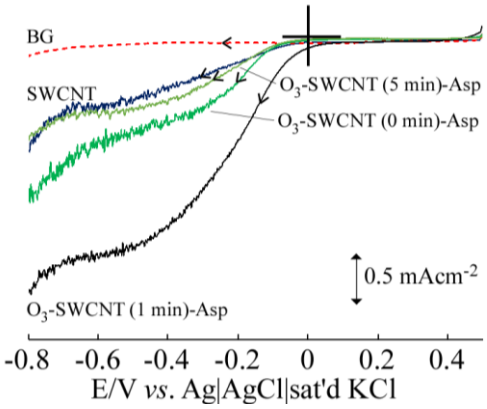


Fig. 1 Voltammograms at SWCNT-Asp electrodes in 0.1 M phosphate buffer (pH 7.0) in the presence of O_2 or Ar (BG). Scan rate: 5 mVs^{-1}.

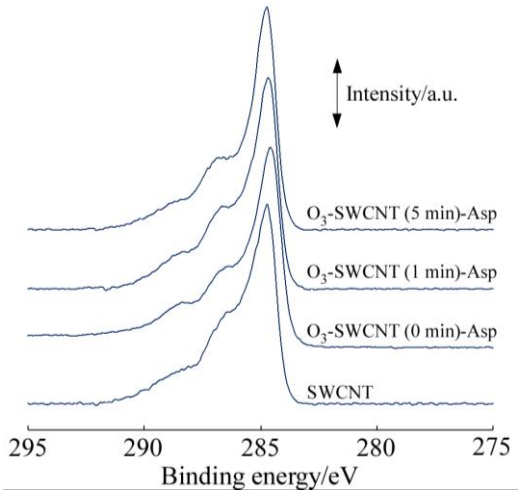


Fig. 2 XPS of C1s at SWCNT and SWCNT-Asp electrodes.

【参考文献】

［1］Zhu. Chen et al., *J. Phys. Chem. C*, **2009**, *113*, 49.

© 2018 The Polarographic Society of Japan

2P10 イオン液体塩橋の電位安定化のための イオン液体相疎水化の試み

（甲南大院自然）○川本拓実（かわもとたくみ）・大西佑貴（おおにしゆうき）（甲南大理工・pH 計測科学ラボ）垣内 隆（かきうちたかし）

（甲南大理工）山本雅博（やまもとまさひろ）・村上 良（むらかみりょう）

【緒言】疎水性のイオン液体(IL)を用いる塩橋と使用水溶液の界面電位差は、水相から IL 相への水の溶解に影響を受けると考えられる。IL 相への水の溶解を低減するために、疎水性 IL、 tributyl(2-methoxyethyl)phosphoniumbis(pentafluoroethane-sulfonyl)amide(TBMOEPC_2C_2N)に、さらにアルキル鎖長の長いアルキルホスホニウム、trioctyldecylphosphonium（P_{88810}^{+}）とアニオン tetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl)-phenyl]borate)（$TFPB^{-}$）を構成とする IL を混ぜ合わせた混合 IL を作成し、この混合 IL の水の溶解度を調べた。

【実験】IL 合成に用いた試薬は購入したものを精製せずに用いた。また、P_{88810}TFPB の合成に使用した NaTFPB は京都大学の北隅優希博士が合成したものを使用した。混合 IL は温めて溶解させ撹拌することによって得た。IL を水中で 24 時間以上撹拌した後、遠心分離(8000rpm、約 10 分)により水と IL を分離した。IL の含水率はカールフィッシャー水分計(京都電子工業)を用いて測定した。

【結果】右図のグラフは水飽和 IL 中の含水率を表しており、横軸は混合 IL 中の P_{88810}TFPB のモル比である。図中のエラーバーは 5 回の測定の 95 %信頼区間を示す。図より、高い疎水性の P_{88810}TFPB を添加することで単一の IL よりも IL への水の溶解性は全体的に低くなることがわかる。また TFPB 塩の比率が 0.10 付近から 0.15 付近にかけて含水量は上昇するが、さらに比率が大きくなると含水量は小さくなる。しかし、単一の IL の場合、水と接触させ遠心分離をすると透明な液体であったが、混合 IL は水と接触後は白濁し、TFPB 塩の比率が多くなるほど濁度は大きくなった。この白濁は長時間遠心分離することにより低下し、8000 rpm, 2 時間で IL はほぼ透明となった。その際の含水率については現在検討中である。

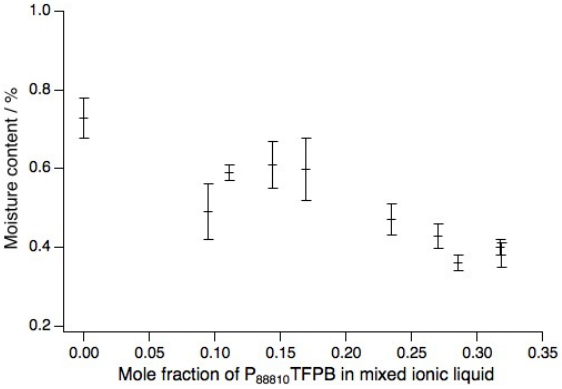


図　水飽和混合イオン液体の含水率

© 2018 The Polarographic Society of Japan

2P11　固体電解質で被覆したモデル電極上での酸素電極反応の反応分布解析

（京大院工, 京大院地球環境）池澤篤憲・○宮崎晃平・福塚友和・安部武志

【緒言】金属―空気二次電池空気極の電極反応は電解質、酸素、電極触媒が出会う三相界面でのみ起こることが知られており、空気極の高出力化のためには三相界面の挙動を調べることが重要となる。しかし、複雑な構造を有するガス拡散電極では、三相界面の挙動を調べることは容易ではない。そこで、三相界面の挙動を調べるために構造が単純な部分浸漬電極をモデル電極として用いた例が過去に報告されている[1]。部分浸漬電極は、平滑な電極触媒を電解液に浸漬させ、垂直方向に引き上げることによって電極触媒上にメニスカスを成長させた電極である。我々はこれまで、モデル電極触媒として部分浸漬電極および領域分割白金電極をモデル電極触媒として用い、メニスカス内の電流や抵抗の分布を測定した[2]。本研究では、より実用に近い三相界面を検討するため、固体電解質で覆われた領域分割白金電極を作製し、物質輸送プロセスをより詳細に解析することを目的とした[3]。

【実験】電子線リソグラフィーを用いて作製した領域分割白金電極の白金部（10 mm）をアニオン交換性アイオノマー（トクヤマ、AS-4）で被覆した。この電極を、電解液に部分的に浸漬させ、白金部の下端から三つ目の領域（CH 3）が液面となる高さまでマイクロメーターを用いて引き上げることで部分浸漬電極を構築した。作用極に部分浸漬電極、対極に白金線、参照極に水銀―酸化水銀電極（Hg/HgO）を用いた三極式セルを構築した。電解液には酸素およびアルゴンを飽和させた KOH 水溶液を用い、同一組成の混合ガスをセル内にフローしながら電気化学測定を行った。

【結果】アイオノマー膜を被覆し電解液に部分浸漬させた領域分割白金電極上では、液膜と同様に酸素の輸送が速いアイオノマー膜上でより大きな電流が認められた。また、種々の厚みを持つアイオノマー膜を用いて電気化学測定とデジタルシミュレーションを行った結果、イオン輸送特性と酸素輸送特性のバランスが ORR 反応活性を決定する重要な因子であることが明らかとなった。

(1) F. G. Will, *J. Electrochem. Soc.*, **110**, 145 (1963).
(2) A. Ikezawa *et al.*, *J. Electrochem. Soc.,* **162**, A1646 (2015).
(3) A. Ikezawa *et al.*, *Electrochem. Comm.*, **84**, 53 (2017).

© 2018 The Polarographic Society of Japan

2P12　流動炭素粉末電極を用いる Kenrick 型ボルタ電位差測定

（信州大理）　○吉村（よしむら）　まな美（まなみ）、巽（たつみ）　広輔（ひろすけ）

【緒言】実ポテンシャルはイオンの溶媒和エネルギーの絶対値に近似的に相当する値である。ある金属電極と適当な参照電極系からなるポテンショメトリーにおいて、金属電極と電解質溶液を接触させずに可能な限り近づけると、それらの外部電位は等しいと見なせ、セル電位から溶液中のイオンの実ポテンシャルが求まる。この測定では、精度良く測定するために電極と電解質溶液を常に更新する。従来では、垂直な細いガラス管の内壁に溶液を流し、その中に水銀を滴下していた[1]。しかし、水銀の取り扱いが煩雑なため、近年は測定例が報告されていない。そこで本研究では、グラファイト粉末を水銀の代用として用い、水溶液中の塩化物イオンの実ポテンシャルの測定を試みた。炭素粉末の前処理の方法および測定装置の改良をし、精度の高い測定を行えるよう検討した。

【実験】平均粒径 170 μm の球形グラファイト粉末を用いて、以下のセルのセル電位を測定した。この時、高入力インピーダンス(200 TΩ)のエレクトロメーターを用い、測定はファラデーケージ内で行った。

Ag | AgCl | *x* M KCl (aq) | air | C(graphite)

図 1 の装置を用いて測定した。一定の流速で KCl 水溶液をガラスセルへ流し、ガラス管から溢れるように組み立てた。外面にポリビニル系絶縁コーティング剤を塗布したステンレス製のホッパーを用いて、孔径 2 mm の先端から溶液と触れないように炭素粉末を流下させた。1 回の測定で使用する炭素粉末の量は約 20 g であり、蒸留水とアセトンで洗浄し、乾燥させたものを再利用した。

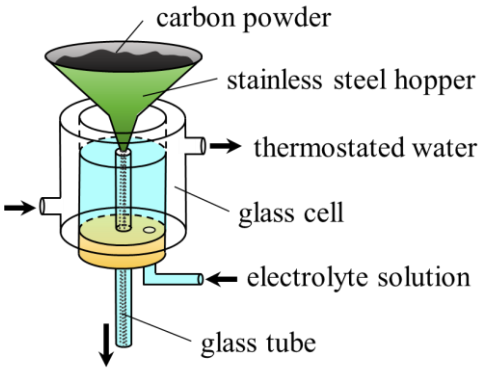


図 1 測定に用いたセル

【結果】炭素粉末の洗浄方法を変えて測定を行ったところ、アセトンによる洗浄は、炭素表面の乾燥と流動性の観点からかなり期待できる洗浄方法であるとわかった。しかし洗浄方法が同じでも、依然として測定値に 100 mV 程度のばらつきが生じた。アースの取り方や静電気、送液チューブからの汚染の影響などを更に考慮して、より精度の良い測定を行えるよう試みている。

[1] J. R. Farrell and P. McTigue, *J. Electroanal. Chem.*, **1982**, 139, 37.

© 2018 The Polarographic Society of Japan

2P13　インピーダンス法による電解析出したウラン化合物の電気化学的特性の評価

（原子力機構）　○大内和希，音部治幹，北辻章浩

【緒言】発表者らは，ウラン（U）の原子価変化に伴う析出反応に着目し，弱酸性溶液中で U(VI)から U(V)への還元に伴い形成する U(IV)析出物が三段階の析出過程で進行すること，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)酸化物を形成することを見出している [1),2)]．本研究では，電解析出した U(IV)化合物のインピーダンススペクトル測定により電気化学的特性を評価した．

【実験】試料は，ウラニルイオン（UO_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．作用極，対極及び参照極として，金，白金及び銀／塩化銀電極（SSE）を用い，U(VI) から U(V) へ還元される-0.35 V（対 SSE）を印加して前電解し U 析出物を形成させた後，UO_2^{2+}を含まない溶液中で，-0.35 V（対 SSE）を印加しながら析出物のインピーダンススペクトルを測定した．

【結果と考察】前電解 1200 s（還元量 21 nmol）の U 析出物のインピーダンススペクトルを測定したところ，電極上に析出した U 化合物の容量性半円が観測された（図 1(A)）．析出後 4，20，50 及び 80 分後のスペクトルについて析出物を有する電極の等価回路（図 1(B)）に基づき解析したところ，析出物の電気抵抗値（R_{dep}）は，14.2，21.3，26.6 及び 28.8 Ω と時間経過とともに大きくなった．これは，析出物が電気的抵抗の大きい酸化物へ変化したためと考えられる．また，得られた半円の軌跡はつぶれ，つぶれ方の大きさを示す析出物の等位相因子指数（CPE_{dep}-p）は，0.47，0.51，0.52 及び 0.52 と 4~20 分間で大きくなった．これは，非結晶性の水酸化物から結晶性の酸化物へ変化し析出状態の不均一性や凹凸が小さくなったためと考えられる．このように，電解析出した U 析出物の時間経過に伴う化学種の変化を電気化学的特性からも裏付けることができた．

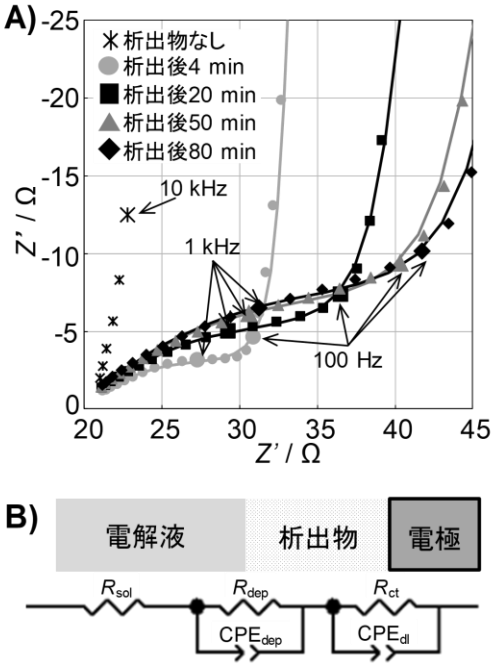


図 1 (A) U 析出物のインピーダンススペクトル．[$NaClO_4$] = 1 M, pH 4.0.　(B) 析出物を有する電極の等価回路．

本研究は JSPS 科研費 JP15H04247, JP18K14160 の助成を受けたものです．

1) Y. Kitastuji, H. Otobe, T. Kimura and S. Kihara, *Electrochim. Acta.*, **2014**, 141, 6. 2) K. Ouchi, H. Otobe, Y. Kitatsuji, M. Yamamoto, *ECS Trans.*, **2017**, 75, 51.

© 2018 The Polarographic Society of Japan

2P14　PCETを示すRu錯体とプロトン伝導性ポリマーのヘテロ接合系での電気化学特性とその応用

([1] 中央大院理工 [2] 北陸先端科技大学院大) ○比留間友亮[1]・長尾祐樹[2]・芳賀正明[1]

【緒言】酸化還元活性な金属錯体は、電気化学応答性を示す分子デバイスを構築するためユニットとして有用である。[1)] 本研究では電子伝導とプロトン伝導とが協同する分子接合系での電気化学特性を解析し、シナプス模倣デバイスへの応用を目的とした。ベンズイミダゾール配位子をもつ Ru 錯体は WO_3 などと同様に電子移動とプロトン移動が共役したプロトン共役電子移動 (PCET) 反応を示すことが知られている。溶液で PCET 反応を示す pK_a が異なる 2 種類の Ru 二核錯体 (Ru-NH or -CH) を ITO 基板上に積層し、これを二端子の電極としてプロトン伝導性ポリマーpoly(4-vinylpyridine) (P4VP) を間に挟み込んだ二端子型分子デバイスを作製しメモリ機能について検討した。

【実験結果と考察】まず、2 種類の錯体上での Sapphire|(Ru-NH or -CH)$_3$/P4VP のプロトン伝導を確認した。さらに、ITO|(Ru-NH or -CH)$_3$/P4VP 基板を 0.1 M $NaClO_4$ 水溶液中にてサイクリックボルタンメトリー測定を行うと、Ru(II/III)酸化電位の負電位シフトが観測されることから、P4VP と錯体のベンズイミダゾール部位は水素結合を形成していると考えられる。またプロトン解離サイトをメチル基により保護した錯体では、電位のシフトは確認されなかった。そこで錯体を 3 層積層した修飾 ITO 基板に P4VP を挟み込んだ ITO|(Ru-NH)$_3$/P4VP/(Ru-CH)$_3$|ITO 型二電極分子デバイスを構築し、電流-電圧 (*I-V*) 特性を測定した。*I-V* 曲線からは掃引方向に依存した異なる電導状態がスイッチングするヒステリシスが確認された (Fig. a)。さらに、デバイスの書き込み/消去/読み出し電圧をそれぞれ+1.5 V, -1.5 V, 0.5 V に設定しメモリとしての繰り返し動作を調べたところ、読み出し電圧による電流値が書き込み/消去後で異なることが確認され、メモリデバイスとして機能することがわかった (Fig. b)。これは、Ru-NH および Ru-CH の pK_a が Ru(II/III)の酸化還元に伴って大きく変化し Ru^{III}-NH と Ru^{II}-CH の状態では Fig. c のように P4VP の pK_a (4 から 5) をはさみ大きな pK_a 勾配が生じるために P4VP と錯体膜との界面でのプロトン放出/取り込みと P4VP 内でのプロトン伝導が協同して起こることで伝導にヒステリシスが生じる機構を考えている [2)]。

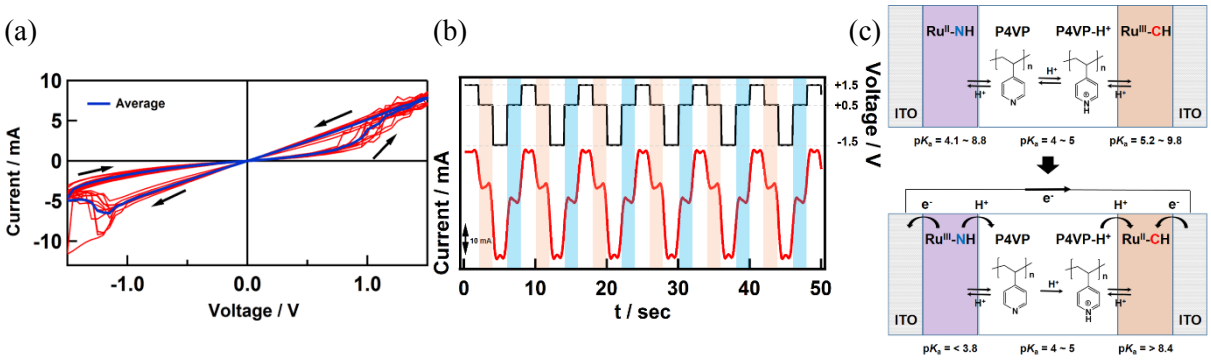


Fig. (a) デバイスの *I-V* 特性 (b) 両電極上での錯体の酸化還元に伴う pK_a と P4VP のプロトン移動 (c) パルス印加に伴うデバイスの電流非対称性の繰り返し性能

1) T. Nagashima, M. Haga, *et al*., *Chem. Eur. J*., **2016**, *22*, 1658-2667
2) Y. Hiruma, M. Haga, *et al*., *Faraday Discuss*., **2018**, *in press.*

© 2018 The Polarographic Society of Japan

2P15　電気化学発光を利用した エマルション溶液の不均一性の評価

（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、熱力学的に安定な可溶化系で粒径が小さいため、光が分散せず溶液は透明に見えるが、微視的にみると異方性が高く不均一構造をもっている。化学発光（CL）は、ミセルやエマルションなどの不均一場で発光効率が上がることが知られており、反応物が2相間を分配するなど界面で反応が生じる場合には、界面に特異的な CL が期待できる[1]。本研究では、発光場所や反応を制御しやすい電気化学発光（ECL）を用いて、エマルションからマイクロエマルションまで組成を変化させた時の発光を測定することでエマルション溶液の不均一構造を評価した。

【実験】有機溶媒として 1-butanol、界面活性剤として polyoxyethylene sorbitan monooleate（Tween 80）を用いて、水と 1-butanol の重量比を一定にしながら Tween 80 濃度を変化させ、ミセル、エマルション、マイクロエマルションの組成を連続的に変化させた。溶液全体に含まれるルシゲニンの物質量を統一して、その濃度を 10^{-4} mol dm^{-3} とした。電気化学発光では、作用電極に glassy carbon（GC）電極、参照電極に Ag/AgCl 電極、対極に Pt 網を用いた。まず、調製した溶液に O_2 を飽和させた後、サイクリックボルタモグラムと ECL を測定した。次に、5 分間撹拌した後、撹拌し続けながら電位をステップさせて定電位電解を行い ECL を測定した。また、各調製溶液について動的光散乱法（DLS）を用いて粒径分布を調べた。

【結果】DLS の結果より溶液の組成が Tween 80 濃度 12 wt%以下ではエマルション、15 wt%以上ではマイクロエマルションが主要な存在形態であることが分かった。溶液を調製してから約 10 分後の DLS を用いた散乱強度分布（Fig. 1）と定電位電解による ECL 強度（Fig. 2）を比較すると、Tween 80 濃度が 5.9 wt%の時にエマルションの割合は最大となり、ECL 強度も最大を示した。この結果は、波長 500 nm の強度変化はエマルションの存在割合に依存することを示唆する。さらに、ECL 強度の時間変化とエマルションの構造変化との関係についても述べる。

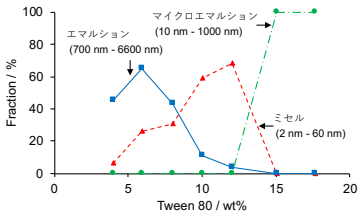


Fig.1 DLS による散乱強度分布

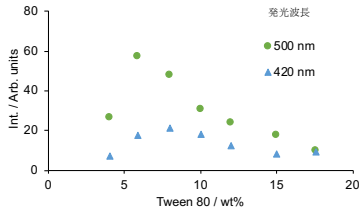


Fig.2 Tween 80 濃度に対する ECL 強度

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

© 2018 The Polarographic Society of Japan

2P16　ITO 電極上に DNA と共固定した金ナノ粒子の状態や電気化学的挙動の追跡

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

【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。ナノ粒子表面に修飾して提示した官能基による結合に加え、疎水・親水性相互作用や、粒子電荷との静電相互作用もホストの選択に用いられる。同様な相互作用による選択的結合の分析を電極表面固定化ナノ粒子で行えば、電気化学シグナルをも用いた多彩なセンシングが可能になる。

我々は、ζ電位が負であるクエン酸保護金ナノ粒子（cit-AuNP）を、巨大アニオンでもある DNA に、DNA のコンフォメーションをも規定するジカチオン構造形成剤を介して結合させ、透明電極に固定化し、キャラクタリゼーションする検討を進めている。特に、AuNP 間の相互作用、AuNP 表面の酸化還元、AuNP の充放電を、分光電気化学的に解析し、電極表面の特性を評価してセンシングに応用可能な応答性を明示することが狙いである。その検討結果を報告する。

【実験】 ITO 基板を 3-Aminopropyltriethoxysilane エタノール溶液(APTES)に浸漬してアミン末端シロキサン単分子層修飾し、リンス後、ds-DNA、ジアンモニウム（右図 **1**）、cit-AuNP（粒径約 15 nm）を様々な手法で吸着・固定化した。電気化学測定には、Ag/AgCl(sat'd KCl)参照極を用いた。

【結果】 DNA が巨大アニオンであるにも関わらず、負電荷をもつ cit-AuNP を、アミン末端シロキサンと **1** の助けで固定化できた。電位変調紫外・可視透過分光スペクトル(PMTAS)は、図 1-a か図 1-b のどちらかのパターンを与えた。**a** を与える電極の作製過程でのリンスを徹底して新たに用意した電極は **b** のパターンを与えた。また、**b** のパターンを与えた状態で AuNP 表面の Au 酸化還元サイクル(Au-ORC)を電位掃引により繰り返すと **a** のパターンに変化することがわかった。**b** は、540 nm 付近にプラズモン吸収中心波長をもつ AuNP の充放電によるプラズモン吸収帯シフトによる応答であるが、**a** ではこれに、2 粒子程度がペアになった AuNP による充放電応答（640 nm 付近）が加わっている。いずれも、透過消衰スペクトル（図中の UV-Vis）とよく対応している。**a** の状態の方が、応答が遅いこと、また、**a** の 2 つの応答の電位変調追随性はわずかながら異なり、単独粒子の充放電が比較的速いことがわかった。**a** の状態では、粒子量が多く、ITO の応答が隠れている。

以上より、本研究の修飾技術は、AuNP の巨大な凝集体形成を誘導することなく、AuNP が単独で分散するか、2 個程度のペアも様々な量で共存させるかを作り分け、さらには Au-ORC で両者共存状態を活性化できることが示された。**a** および **b** の状態の電気化学特性や増強ラマン活性についても当日示す予定である。

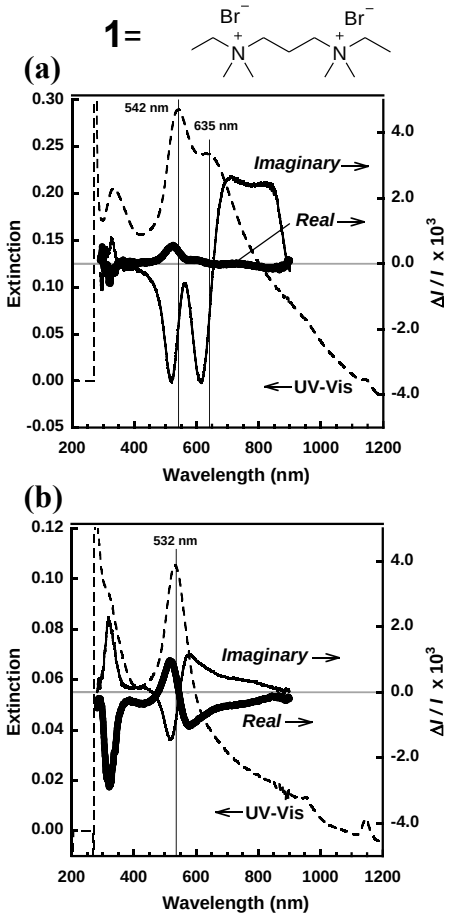


図 1 修飾 ITO/(DNA + **1** + AuNP)/リン酸緩衝溶液(pH 7.0)における UV-Vis, PMTAS (a)および作製時リンスを徹底した別サンプルの PMTAS (b). PMTAS の測定条件： E_{dc} = + 0.20 V, 変調周波数 14 Hz, 振幅 141 $mV_{0\text{-}p}$.

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

© 2018 The Polarographic Society of Japan

2P17　液液界面でのイオンの分配理論を脂質二分子膜系に適用できるか？

（京工繊大院工芸科学[1], 東北大多元研[2]）

村上宏司[1], 堀貴翔[1], 宮城政弘[1], 福山真央[2], ○吉田裕美[1], 前田耕治[1]

【緒言】細胞膜や脂質二分子膜における薬物の透過性は，Overton 則で表されるように，薬物の膜への分配と膜内の拡散で説明されている．特に，中性薬物の膜透過性の違いは，多くが水相から膜への分配定数の違い（疎水性）に起因するため，水から膜あるいは有機相への分配定数に基づいて薬物の膜透過性を議論することが多い．では，薬物がイオンである場合にはどのように説明されるのであろうか．Overton 則に基づいた膜透過の研究では，“電荷を有した分子は膜透過しない”ことを前提にすることが多く，膜近傍での酸解離平衡で生じた中性分子が膜透過する，あるいはイオンを透過させるためのチャンネル（穴）が生じると考えることで，膜透過性を説明している．一方，水－有機相系では，電荷を有するイオンは，共存する対イオンとともに有機相へと分配できると考えられており，これらを考慮すると，イオン性薬物の膜透過においても同様に対イオンともに膜へと分配するはずである．本研究では，水－有機相系におけるイオンの分配平衡が，水－脂質二分子膜系においても同様に成立するかどうかについて検証した[1].

【結果と考察】イオン性薬物のモデルとして，中性溶液中でカチオンとして存在する Rhodamine 6G ($R6G^+$) を用い，リポソームを用いた抽出実験を行った．脂質二分子膜（BLM）表面で生じるイオンの分配平衡，吸着平衡を図１のように仮定した．$R6G^+$ の分配が共存アニオン（X^-）とともに分配するならば，$R6G^+$ の分配比は X^- の種類と濃度に依存するはずである．リポソームによって捕捉される $R6G^+$ 量から見かけ上の分配比（R）を見積もり，それに対する X^- 濃度依存性を調査した結果，R は，X^- 濃度の増加に伴って大きくなり，また X^- の疎水性が高いとその影響が顕著になった．これらの結果は，水－脂質二分子膜系においても，水－有機相系と同様にイオンの分配理論が成立することを示唆する．一方，X^- が親水性あるいは低濃度の場合，$R6G^+$ がリポソームに捕捉され，そのときの R は X^- 濃度に依存しない領域があることも見出した．脂質単分子層を用いた実験等により，この領域の捕捉は，$R6G^+$ の BLM 表面への吸着に由来することが確認された．R の解析により，イオンの脂質二分子膜への移行自由エネルギー，吸着平衡定数を見積もることに成功した．

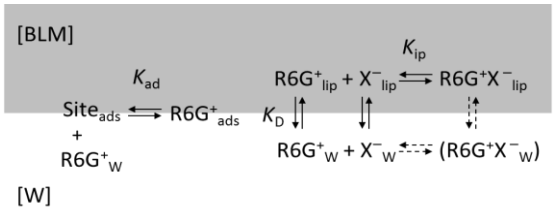


図１　BLM 表面におけるイオンの分配平衡および吸着平衡

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

© 2018 The Polarographic Society of Japan

2P18　HCl-NaCl 混合電解質水溶液中の水素イオン活量の混合比依存性に対するイオン強度効果

（1.甲南大院自然, 2.甲南大理工, 3.甲南大・pH 計測科学ラボ）
○大西佑貴[1]・垣内 隆[3]・山本雅博[2]・村上 良[2]

【緒言】橋本凌らはイオン液体塩橋(ILSB)を用いて模擬海水の6成分系でI = 0.7225 mol kg^{-1}と一定にして単独イオン活量係数γ_{H^+}を算出した[1]。その内の2成分のHCl-NaCl混合系についてI = 0.4276 mol kg^{-1}と一定とした測定のとき、活量係数が減少した後、再び増加した。水素イオンモル分率x_{HCl}が0から増加すると、γ_{H^+}は0.9付近から、FraenkelのDebye-Hückel Smaller ion Shellモデル[2,3](図の破線)に従って、増加した。しかし、x_{HCl}=0.3から減少し、0.5付近でγ_{H^+}が最小値となった後、再び増加し、x_{HCl}=1では0.95となった。γ_{H^+}のこの極大と極小を持つ非単調な増加は、実験誤差を超えている。この現象を追求するため、I = 0.381、0.872 mol kg^{-1}とそれぞれ一定としたHCl-NaCl混合電解質水溶液中のa_{H^+} の測定を行った。

【実験】電気化学セルAg|AgCl|10 mmol kg^{-1}HCl|ILSB|Sample(H_2)|Ptを用いて 25℃におけるHCl-NaCl 混合電解質溶液における端子間電位差 E を測定した。ILSB として tributyl(2-methoxyethyl)phosphonium bis(penta fluoroethanesulfonyl)amide [TBMOEP][C_2C_2N]を用いた。電位が安定した後、1 時間の平均値を測定値とした。ILSB が液間電位差を消去していれば電気化学セルの Eは$E = E^{0'} - (RT/F)\ln(a_{H^+})$で表される。

【結果】Fig.1 に I=0.872 mol kg^{-1}と一定にした$E - RT/F \ln m_{H^+}$の x_{HCl}依存性の結果を示す。Fig.1 では x_{HCl}の増加に伴い γ_{H^+}は単調増加した。この現象はイオン強度を一定とした場合、γ_{H^+}は一定ではなく、組成によって変化することを示している。一方、I = 0.381 mol kg^{-1}の測定では x_{HCl} にほとんど依存しなかった。これらの結果は I = 0.4276 mol kg^{-1}の x_{HCl}の伴い減少した後、再び増加した結果とは異なる。今回見いだされた結果は、模擬海水のイオン強度を一定にした H^+の単独イオン活量測定で得られた結果と同様である。DH-SiS モデルとのずれは参照電極の電位ドリフトが原因である可能性がある。I=0.4276 mol kg^{-1}の測定のみ特異的な結果となったため、現在実験的に原因を検討中である。

I = 0.872 mol kg^{-1}HCl-NaCl

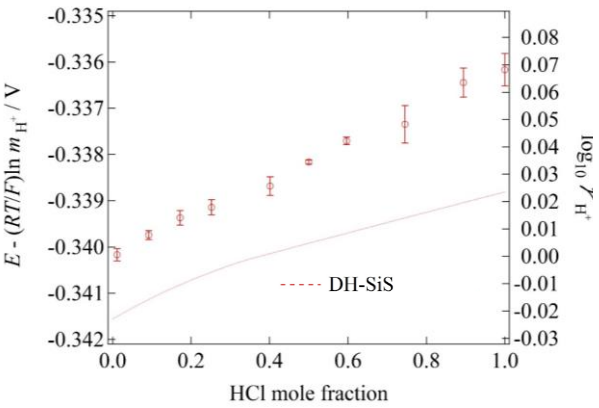


Fig.1 $E - \frac{RT}{F}\ln m_{H^+}$の HCl モル分率依存性

【参考文献】1.橋本凌, 中村稜雅, 山本雅博, 垣内隆, 村上良：電気化学会第 82 回大会講演要旨集(2014), 2. D.Fraenkel, *Mole. Phys.*, **108** (2010) 1435-1466, 3. D.Fraenkel, *J. Phys. Chem.*, **140** (2014) 054513

© 2018 The Polarographic Society of Japan

2P19　ITO電極へのAuナノ粒子の固定化過程ダイナミクスと電位制御効果

（長崎大院工）　○今村（いまむら） 暢（とおる）・田原（たはら） 弘宣（ひろのぶ）・相樂（さがら） 隆正（たかまさ）

【緒言】金ナノ粒子(AuNP)は表面プラズモン共鳴に基づく特徴的な光物性を示す。AuNPを電極に固定化すると、光機能性ナノ電極集合体が構築できる。AuNPの精密配列は、ナノ粒子間ギャップの光電場増強による*in situ*ラマン散乱分光や溶液種拡散の制御のため不可欠である。また、AuNPの固定化量を0%~100%及びそれ以上に至る被覆率の全範囲で自在に設定できることが求められる。そこで本研究では、頻繁に用いられるクエン酸保護AuNP（Cit-AuNP）を、電位制御下で電極上に固定化して生じる構造とその機序を解明すること、またAu-NPの付着過程を、簡単な電気化学手法により追跡する手法を検討することを目的とした。

【実験】四塩化金酸水溶液を還流下でクエン酸還元し、平均粒子直径14.9 nmのクエン酸保護AuNP(Cit-AuNP)を得た。3-aminopropyl-triethoxysilaneの単分子膜で修飾したITO電極をcit-AuNP溶液に浸漬し、参照極にAg/AgCl sat'd KClを用いた三極式構成で定電位に制御し、サイクリックボルタモグラム(CV) の浸漬時間(t)依存性を測定した。その後、固定化状態をSEM、AFM観測した。

【結果】定電位E_sをかけ続け、間欠的にCVを測定し、二重層電位領域で求めた界面容量C (=$\Delta i / 2vA$: ΔiはCV応答の電流全幅、vは掃引速度、Aは電極の投影表面積) の浸漬時間t依存性を Fig. 1に示す。測定されたCは、裸のITOの空間電荷容量を大きく超えており、CはAu-NP表面での二重層充電容量に対応し、付着粒子量に比例するとみることができる。対応する。Cの時間依存性は、

$C(t) = C_0 + C_a\left\{1 - \exp(-\frac{t-t_0}{\tau})\right\}$に従った。

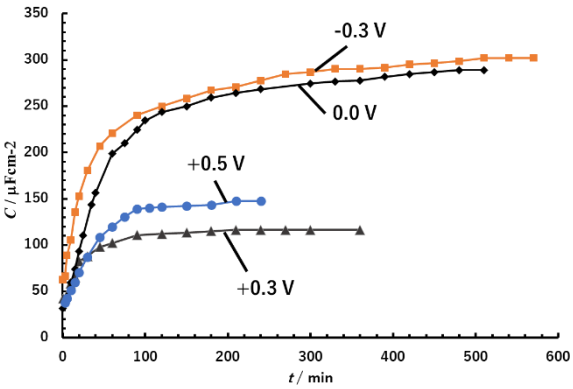


Fig. 1. Capacity as a function of time passed after dipping (ITO electrode: 50 mVs^{-1}, E_s = −0.3 V, 0.0 V, +0.3V, +0.5 V).

これは付着律速であることを示しており、付着速度を表すτ^{-1}は電位に依存しなかった。飽和値は、E_s = 0.0 V及び-0.3 Vにおいて他の電位より大きい。これは、AuNPの保護剤であるクエン酸が脱着し[1]、Cit-AuNP同士の静電反発が抑えられたことに起因するものと考えた。飽和後の電極の吸収スペクトルには、AuNP少数の凝集体の存在を示す600 nm付近のピークとAuNPのプラズモン吸収ピークを示す 520 nm付近のピークが共存した。AuNP固定化電極の広い範囲でのCVは、Au表面の酸化還元応答を示し、固定化量が飽和した電極での電荷量はAuNPがITO全面をほぼ単層で覆う状態に対応した。SEM像は、飽和吸着に至った状態では顕わな積層は起こっていないことを示唆した。

【参考文献】[1] J. Kunze, I. Burgess, R. Nichols, C. B. Herman, J. Lipkowski, *J. Electroanal. Chem.*, **2007**, 599, 147.

© 2018 The Polarographic Society of Japan

2P20　3 電極一体チューブ型セルを用いるハロゲン化物イオンの分別定量

(京工繊大工芸科学 [1]、京工繊大院工芸科学 [2])
○大西彩由佳[1]・長谷部万希[2]・杉本啓伍[2]・吉田裕美[2]・前田耕治[2]

[緒言] ハロゲン化物イオンは、ダイオキシンの発生やオゾン層の破壊、人体への影響、水質汚染の原因となっている。そのため、フィールドや現場におけるハロゲン化物イオンの精確かつ迅速な定量法が求められている。試料中のハロゲン化物イオンを全電解させるクーロメトリーは、標準試料を必要としない絶対定量法であるが、同法をフロー系にすることによって、測定時に電解液を交換する必要がなく連続分析が可能である。この方法は、他の定量法とくらべて装置が小型となる、試料が少量で済むといった利点がある。本研究では、Cl^- と Br^- を例として、フロークーロメトリーによるハロゲン化物イオン混合溶液の分別定量法を開発した。

[実験] フロークーロメトリー用電解セルを右図に示す。作用電極として 2 本の Ag wire を、参照電極として Ag/AgCl 電極を、対極として Pt wire を用いた。シリンジポンプで支持電解質として 1 mol dm^{-3} (= M) $NaClO_4$ を含む水溶液をチューブ内に満たし、その後、試料溶液 10 μL をマイクロシリンジで注入し、流量 0.01 mL/min で送液を開始した。

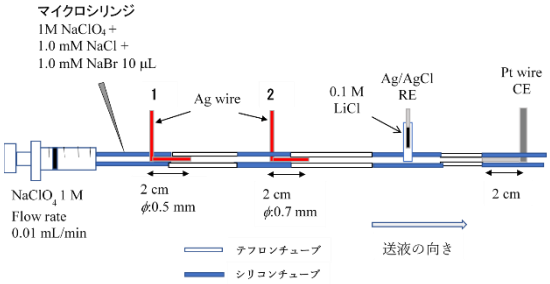


Fig.1 フロークーロメトリー用電解セル

[結果と考察] Ag wire 1 に AgBr 析出電位 (0.2 V) を印加し、Br^- の大部分を析出させた (Fig.2)。Ag wire 2 に AgCl 析出電位 (0.35 V) を印加し、残りの Br^- と全ての Cl^- を析出させた (Fig.3)。Ag wire 2 に AgCl 溶出電位 (0 V) を印加し、溶出電気量から Cl^- を定量した。大部分の Br^- は Ag wire 1 で捕集されているため、Ag wire 2 での AgBr の溶出による妨害はほとんど受けない。Ag wire 1 と Ag wire 2 での析出の総電気量から AgCl の溶出電気量引くことで、Br^- の析出電気量を求めた。その結果、1.0 mM Cl^- の回収率は 101 %、1.0 mM Br^- の回収率は 71 % となった。Cl^- は全電解を達成したものの、Br^- は全電解を達成できなかった。現在、Br^- の回収率の改善と各イオンの定量範囲を検討中である。

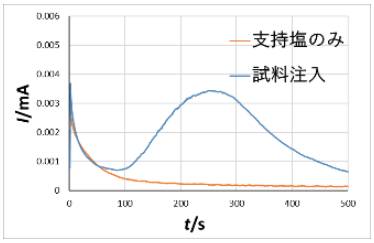


Fig.2 Ag wire 1 での電流-時間曲線

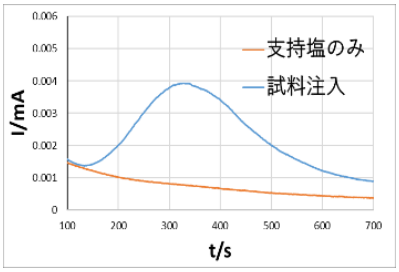


Fig3. Ag wire 2 での析出電流-時間曲線

© 2018 The Polarographic Society of Japan

2P21 蛍光分子プローブを用いるイオン液体界面の粘性評価の試み

(京大院工[1], 神大院海事[2]) 山澤 隆史[1]・天野 健一[1]・作 花 哲夫[1]・
堀田 弘樹[2]・○西　直 哉[1]

【緒言】我々はイオン液体(IL)の電気化学界面において、電位変化に対して電気二重層が緩慢に緩和することを見出している[1, 2]。これは、イオン液体の電気二重層が構造化している[3]ためと考えているが、電気二重層内でイオンの並進が遅くなっていることの定量的な評価は行えていない。本研究では粘度に応じて蛍光強度が変化する蛍光分子プローブに着目し、全反射蛍光測定により、IL 界面の粘性を評価することを目的とした。光導波路分光法により導波路内に光を全反射させ、入射角を変化させることでエバネッセント波のしみこみ深さに対する蛍光強度を評価した。

【実験】イオン液体には　trioctylmethylammonium bis(nonafluorobutanesulfonyl)amide ($TOMAC_4C_4N$, η = 1660 mPa･s (25℃))を用いた。また、比較用にグリセリン(η = 1480 mPa・s (25℃))も用意した。これらに蛍光分子プローブである *N*,*N*-diethyl-*N*'-phenyl-rhodamine (Ph-DER)[4]を溶解させた。導波層であるカバーガラス表面に試料をのせた。カバーガラスは、端に 45°直角プリズムを置いて、回転ステージ上に固定した。レーザー光(λ = 532 nm)をプリズムを介してカバーガラス内に導入し、繰り返し全反射させた。回転ステージの角度(入射角)を変えて、蛍光測定を行った。入射角はカバーガラスとレーザー光が平行になるときを 0°とした。

【結果】グリセリン、$TOMAC_4C_4N$ 両方において、入射角を増加させるとカバーガラス｜液体界面の臨界角まで蛍光強度が増加した。これは、入射角の増加によりエバネッセント波の液相へのしみこみ深さ(δ)が大きくなったためと考えられる。蛍光スペクトルのピークを半値幅の範囲で積分し、その積分値($I_{F,tot}$)の δ 依存性をプロットした。その結果、グリセリン、$TOMAC_4C_4N$ どちらの場合も切片が負の線形挙動となった。切片が負になったのは、界面における励起光の電場(E_0)が入射角に依存しているためと考えた。E_0 を Fresnel 式により見積もり、$I_{F,tot}$ を E_0^2 で規格化した。粘度が液バルクから界面まで一様なら、$I_{F,tot} / E_0^2$ と δ に比例関係が成り立つと予想したが、グリセリン、$TOMAC_4C_4N$ どちらの場合も切片が正の線形挙動となった。これは規格化により、小さい δ で蛍光強度が過大評価されており、他にも補正すべき要因があることを示唆している。蛍光強度が粘度に依存せず、Ph-DER とは異なる波長領域に蛍光を示すナイルレッドを内部参照として $I_{F,tot}$ を規格化できるか、検討している。

参考文献

[1] Y. Yasui, Y. Kitazumi, R. Ishimatsu, N. Nishi, T. Kakiuchi, *J. Phys. Chem. B*, 113, (2009) 3273.
[2] N. Nishi, Y. Hirano, T. Motokawa, T. Kakiuchi, *Phys. Chem. Chem. Phys*., 15 (2013) 11615.
[3] N.Nishi, T. Uruga, H. Tanida, *J. Electroanal.Chem.*, 759 (2015) 129.
[4] 花岡健二郎博士(東大院薬)に提供いただいた.

© 2018 The Polarographic Society of Japan

2P22　２種の酵素電極反応共役による水素/ギ酸相互変換系の構築とその熱力学的考察

（京大院農）　○足立大宜・北隅優希・白井　理・加納健司

【緒言】持続可能な社会の実現を目指すうえで，水素/ギ酸対の相互変換系は新たなエネルギー資源開発の基盤技術となりうる．しかし，この酸化還元反応を金属電極上で実現する場合，高い過電圧と触媒反応選択性の低さが課題となる．そこで我々は，生体触媒である酸化還元酵素に注目した．酸化還元酵素は穏和な条件下で高い触媒活性と反応選択性を持つ．酸化還元酵素反応は電極反応と共役させることが可能であり，これを酵素電極反応と呼ぶ．酵素電極反応は，酵素が電極と直接電子授受を行う直接電子移動（DET）型反応と，メディエータと呼ばれる低分子酸化還元物質を介して電子授受を行うメディエータ電子移動（MET）型反応の 2 種に大別できる．今回構築した水素/ギ酸相互変換系は，プロトン/水素対を可逆に変換できるヒドロゲナーゼ（H_2ase）と，二酸化炭素/ギ酸対を可逆に変換できるギ酸脱水素酵素（FoDH1）を触媒として利用した．H_2ase は高い DET 型反応活性を持つことから直接電極に修飾した．FoDH1 は DET 型反応活性が低いため，ベンジルビオロゲン（BV）をメディエータとする MET 型反応を採用した．また，両電極が気体を基質とすることから，気体状基質を大量かつ高速に供給できるガス拡散型電極を作製した．そして両電極を短絡することで各々の電極反応を共役させ，外部電源なしで水素とギ酸を可逆に変換するシステムの構築を試みた．

【方法】多孔質炭素材料であるケッチェンブラックを撥水性カーボンクロス上に塗布して作用電極（KB/WPCC）を作製した．H_2ase 固定電極は，H_2ase の配向を改善する *p*-フェニレンジアミンを KB/WPCC 上に電解修飾した後，H_2ase を修飾し作製した [1]．FoDH1・BV 共固定電極は，BV 溶液と FoDH1 溶液を KB/WPCC 上に順に滴下・乾燥して作製した．スイッチと検流計を挟んで両電極を接続し，H_2ase 固定電極に水素を，FoDH1・BV 共固定電極に二酸化炭素を吹き付け，1.0 M リン酸緩衝液（pH 6.5）中，25 ºC で電流を測定した．また，HPLC を用いて反応液中のギ酸を定量した．

【結果】両電極を接続すると，反応液中のギ酸が増加することを確認した（図 1，$t<2$ h）．さらに，$t=2$ h のときに水素と二酸化炭素の供給を停止してアルゴンを吹き付けると，プロトン還元とギ酸酸化の逆反応により反応液中のギ酸が減少することを確認した（図 1，$t>2$ h）．ギ酸生成および水素生成の電流効率はそれぞれ 20 ± 10%，90 ± 10%であった．前者の電流効率が低くなった原因は，反応過程での熱力学的障壁により反応液中の溶存酸素が電子受容体として有利に働いたためだと考えられる．

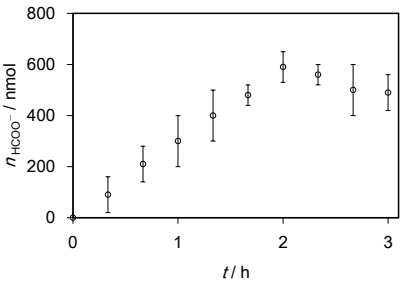


図 1　ギ酸の物質量の時間変化

(1) H.-Q. Xia, et al., *J. Power Sources*, **335**, 105 (2016).

© 2018 The Polarographic Society of Japan

2P23　微生物を活用した「泥の電池」の発電量に及ぼすアノード極における界面活性剤の添加効果

（佐賀大理工[1]・佐賀大院工[2]）
○大村佳菜子[1]・音谷 隼 平[2]・冨永昌人[1,2]*

【緒言】　微生物燃料電池は嫌気条件下での微生物の代謝において、有機物の酸化で生じる電子をアノードで受け取り、外部回路を通じてカソードで酸素を還元することで化学エネルギーを電気エネルギーへと変換する。本研究室ではアノードを泥中に埋めることで、嫌気条件を達成した微生物燃料電池を「泥の電池」と呼んでいる(Fig. 1)。

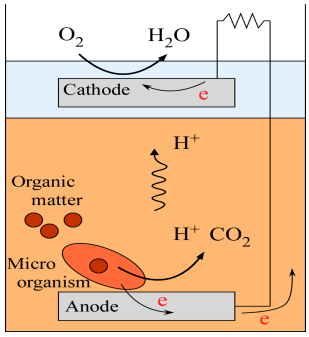


Fig. 1 Schematic illustration of mud battery.

微生物は疎水性有機物を栄養素として細胞内に取り込む際、自ら生産した界面活性剤を細胞外に放出することが知られる。本研究では、アノードに界面活性剤を修飾することで微生物の疎水性有機物取込みの促進を期待し、発電量への影響を検討した。

【実験】　直径 4.5 cm、高さ 8.5 cm の円柱状の容器に干潟より採取した泥を深さ 6 cm まで加えアノードを容器の底に、カソードを泥上に設置した。電解液として 0.3 M NaCl 水溶液を泥表面から 2 cm まで加えた。アノードにはカーボンフェルト（1×1 cm）を用いた。界面活性剤として 10 wt%の Tween20 を用い、アノード上に修飾して乾燥した（Fig. 2)。カソードにはケッチンブラックを修飾したチタンメッシュ(2×2 cm)を用いた。1000 kΩ の外部抵抗を挿入し、常時閉回路にして発電を持続した。

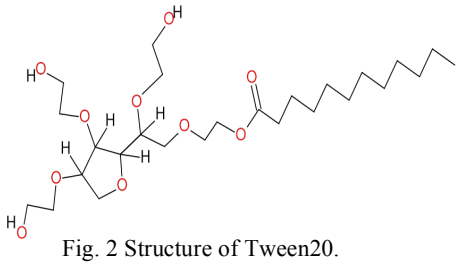
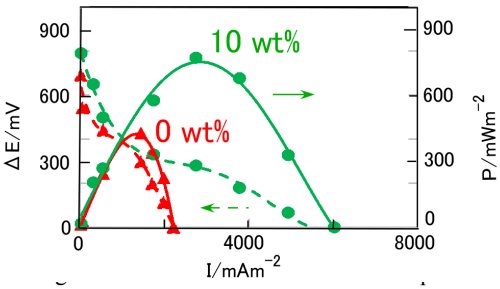


Fig. 2 Structure of Tween20.

【結果および考察】　電極設置から 21 日後における最大電力は、Tween20 を修飾した場合に、770 mWm□²を示した。一方、未修飾の場合はその半分の 427 mWm□²であった(Fig. 3)。アノード電位は、-450（± 50）mV (vs. Ag|AgCl)を示し、アノード−カソードの最大電位差は約 700 mV で Tween20 修飾の有無の違いはなかった。最大電力値は、得られた電流値の違いに起因した。アノード電位の相違が、認められなかったことから、微生物叢の違いによるものではなく、Tween20 の修飾による微生物の増殖が促進されたため、電流値に違いが見られたと考えられる(Fig. 4)。



curve at 21 days after setting up the mud battery.

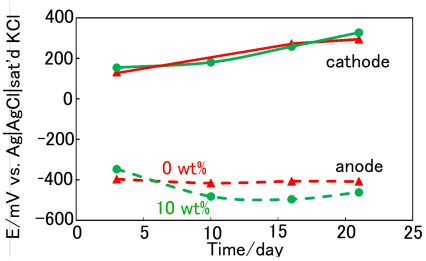


Fig. 4 Time course of anodic potential of mud battery.

© 2018 The Polarographic Society of Japan

2P24　全電解-HPLC によるポリフェノール電解酸化機構の比較

(神戸大院海事[1]、神戸大院農[2]、神戸大院理[3])
○松本健嗣[1]、堀田弘樹[1]、木村行宏[2]、大堺利行[3]

【緒言】ポリフェノールは抗酸化活性を持つ植物成分であり、その抗酸化活性が病気の予防に貢献するという報告が多く上がっている。抗酸化活性を評価する方法として、多くの方法が開発されているが、生成物、つまり抗酸化物質の酸化機構についての研究は十分に行われていない。これまで我々は、ポリフェノールの一種であるカフェイン酸(Caf)は酸化に伴い多量化し、還元力のある二量体を生成し、また酸化体である *o*-キノン体から還元体である *o*-ヒドロキノン体が生成することを報告してきた。今回はその他数種のポリフェノールで比較を行うことで、基本構造に対する酸化機構の特徴の解明を目指した。

【方法】0.5 mM ポリフェノール溶液(40 mM Tris-HCl 緩衝液(pH7.4)を含む 50vol% MeCN 水溶液)をフロー全電解セル(WE:炭素繊維、RE:Ag/AgCl)で全電解後、オンラインで HPLC インジェクターに送液し、サンプルループ内で静置させ後続反応をさせた後、HPLC で分離検出を行った。

【結果】図 1 はイソフェルラ酸(IFer)を電解酸化した際のクロマトグラムである。黒線は電解していない IFer 試料であり、電解酸化した直後(青線)、還元体 R が消失し、O を含む複数のピークが現れている。IFer よりも溶出が遅かったものは、IFer 多量体であると考えられる。電解酸化後、60 分間後続反応させた試料(赤線)では、O は消失し、代わりに R'で表した、還元力のあるピークが増大した。分析の結果、O は、Caf *o*-キノン体であり、R'は Caf *o*-ヒドロキノン体であることが分かった。つまり IFer は、電解酸化によりメトキシ基が脱離し、Caf o-キノン体を生成することが分かった。また、同条件で Caf を電解酸化させた場合、電解直後に 1000 秒以降のピークは検出されなかったことから、図 1 の青線で示す 1000 秒以降に現れるピークは、Caf *o*-キノン体由来でない物質であることが分かる。このことから IFer には、Caf *o*-キノン体とは異なる酸化体が存在することが示唆された。また、Caf 以外の *o*-ヒドロキノン骨格を持つ化合物では、Caf と同様に電解後の後続反応に伴って *o*-ヒドロキノン体の生成と、多量体の生成が確認されたが、それらの生成割合が化合物によって異なっており、構造により二量体の生成しやすさが大きく異なることが分かった。発表にて詳細を報告する。

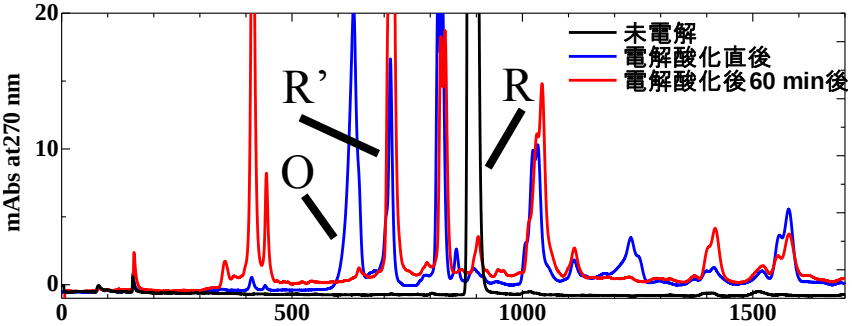


図 1 イソフェルラ酸の電解前後のクロマトグラム

© 2018 The Polarographic Society of Japan

2P25　CO_2-captured アルカノールアミン水溶液からの電気化学的 CO_2 回収法の評価

（佐賀大院工）
○筒井源文・梅木辰也・冨永昌人*

【緒言】　地球環境の急激な変化に伴って、人間活動によって放出される二酸化炭素（CO_2）への対策に関心が集まっている。その対策の一つとして、アルカノールアミンを用いた CO_2 の捕獲と貯蔵が工業的に行われている(Fig. 1)。アルカノールアミンに捕獲された CO_2 は加熱によって放出できるが、このプロセスのエネルギー効率は高くない。本研究では、低エネルギー消費での CO_2 化学吸収アルカノールアミンからの CO_2 回収を目的とした、電気化学的手法を検討した。

【実験】　アルカノールアミンには 20 wt%モノエタノールアミン（MEA, Fig. 2）水溶液を用いた。電極には金、白金、銅、グラッシーカーボン電極を用いた。

【結果・考察】CO_2 飽和化学吸収 MEA 溶液（MEA－CO_2, pH 9.6）中でのサイクリックボルタンメトリー（CV）測定の結果、約－1.0 V（Ag|AgCl|sat'dKCl）から触媒的な還元電流が観測された(Fig. 3)。また約－1.2 V より卑電位側で、全ての電極において気泡の発生が観測された。CV 測定の検討より CO_2 還元反応は観測できなかったことから、発生した気泡は CO_2 と考えられた。また、触媒的な還元電流の立ち上がり電位は、MEA 水溶液（pH 12.4）で観測された水の還元電位（約－1.15 V）より約 +54 mV/pH でシフトしたことから、水の還元反応が CO_2 の発生に関与したと考えられた。

白金電極を用いて MEA－CO_2 の定電位電解を－1.1 V で行った。電解前後での MEA－CO_2 溶液の ^{13}CNMR 測定の結果、CO_2 発生は HCO_3^-/CO_3^{2-} 由来と解った。この結果と水の還元反応が CO_2 発生に関与することを併せて考えると、CO_2 発生は水の還元過程で電極界面に生成する H^+ と HCO_3^-/CO_3^{2-} との反応によるものと考えられた（Fig. 4）。また、^{13}C NMR 測定結果から HCO_3^-/CO_3^{2-} は全て CO_2 に変換されており、このときの電気量は 150 C であった。全電気量が CO_2 発生に使われたと仮定して CO_2 発生効率を求めたところ、電流効率は 108 %が得られ、CO_2 回収エネルギーは従来の加熱法の約 4 %で済むことが解った。

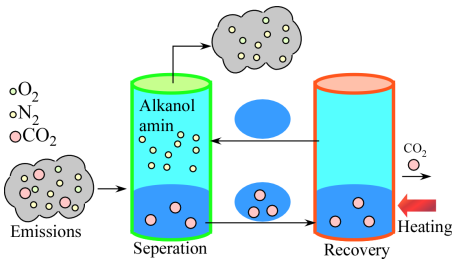


Fig. 1 CO_2 capture, storage and separation processes.

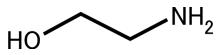


Fig. 2 Monoethanolamine (MEA).

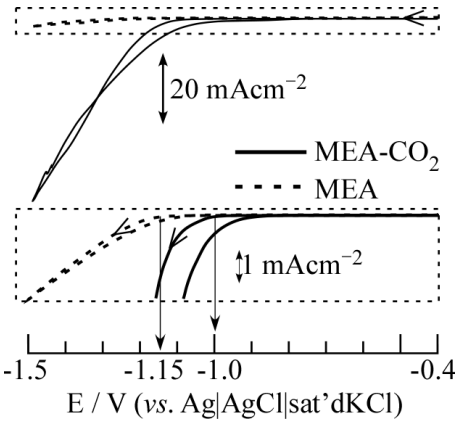


Fig. 3 CVs obtained in 20 wt% MEA－CO_2 aq. solution at Au electrode under Ar. Potential sweep rate: 100 mVs^{-1}.

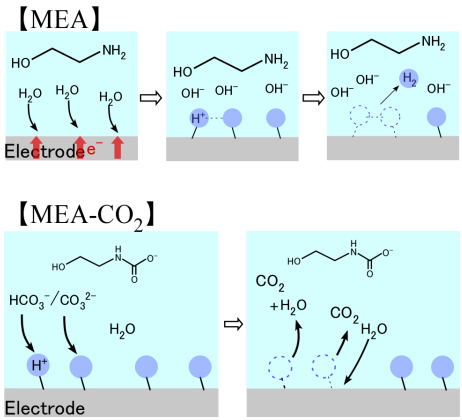


Fig. 4 Illustration for the possible CO_2 release mechanism at the electrode interface in MEA－CO_2 aq. solution.

© 2018 The Polarographic Society of Japan

2P26　Pt/Pd/C コアシェル触媒上における酸素還元活性の温度依存性評価

（京大院人・環 [1], 日産アーク [2], FC-Cubic[3]）○山本健太郎[1]・劉　辰[1]・内山智貴[1]・高尾直樹[2]・今井英人[2]・片山翔太[3]・菅原生豊[3]・篠原和彦[3]・内本喜晴[1]

【緒言】固体高分子形燃料電池（PEFC）のカソード触媒として用いられている Pt の使用量低減・高活性化・耐久性向上は、PEFC の社会的普及には必要不可欠である。PEFC の電極触媒として Pt ナノ粒子触媒が用いられているが、近年ではその使用量の低減が求められている。そのため、表面のみに Pt を用い、内部は他の金属を使用するコアシェル触媒が注目されている。本研究では Pt-Pd コアシェル触媒(Pt/Pd/C)に着目し、その酸素被覆率・酸素還元反応（ORR）活性の温度依存性をサイクリックボルタンメトリーおよび酸素還元対流ボルタンメトリーにより評価した。また、X 線吸収分光（XAS）測定により Pt/Pd/C 触媒の電子構造についても分析し、ORR 活性の支配因子についての検討を行った。

【実験】Pd/C（担持率 29.6 wt%、石福金属興業）触媒インクを RDE 用グラッシーカーボン電極に塗布し、Cu を用いたアンダーポテンシャル析出法によって Pt/Pd/C 触媒担持 RDE 電極を調製した。比較試料として Pt/C を同様の方法で RDE 電極に塗布した RDE 電極を調製した。電気化学測定は三極式セルにて行い、作用極に触媒塗布電極、対極に Pt メッシュ、参照極に可逆水素電極、電解液には N_2 で脱気した 0.1 M $HClO_4$ を用いた。電気化学測定時の温度は 10-70°C に制御した。XAS 測定は電気化学測定と同様の条件下で Pt-L 吸収端について SPring-8 BL37XU にて、蛍光収量法により行った。

【結果】Pt/Pd/C と Pt/C について、溶存酸素濃度の影響を加味した 0.9 V (vs. RHE)における ORR の見かけの反応速度定数[1]（k_{app}）を Arrhenius プロットしたところ、Pt/C は、温度の逆数と ln(k_{app})が線形関係にあることがわかった。一方、Pt/Pd/C は 10°C から 50°C までは k_{app} が上昇するが、60°C 以上では k_{app} が低下した。酸素被覆率測定の結果、Pt/Pd/C は Pt/C に比べて酸素被覆率が小さいものの、温度依存性が強く、高温では酸素に被覆されやすくなることが明らかとなった。Pt/Pd/C における 60°C 以上での k_{app} の減少は酸素被覆が原因の 1 つであると考えられる。発表時には XAS 測定の結果も合わせて議論を行う。

【参考文献】[1] N. Wakabayashi, M. Takeichi, M. Itagaki, H. Uchida, M. Watanabe, *J. Electroanal. Chem.* 2005, 574, 339-346.

【謝辞】本研究は、NEDO「固体高分子形燃料電池利用高度化技術開発／普及拡大化基盤技術開発／PEFC 解析技術開発」の助成を受けて実施されました。関係者各位に感謝申し上げます。

© 2018 The Polarographic Society of Japan