第66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

討論主題

「解析的な界面電荷移動研究のインパクト」

2020年11月26日(木)・27日(金) (オンライン開催)

- 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

(2020年11月30日 公開)

本要旨集の著作権は日本ポーラログラフ学会に帰属しています。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ください。

第66回ポーラログラフィーおよび電気分析化学討論会プログラム

討論主題「解析的な界面電荷移動研究のインパクト」

界面電荷移動の研究は、電荷移動がかかわるあらゆるデバイスへの応用から、イオン・ 分子レベルの学理追究まで、例え実験的研究が制限を受ける状況であっても、研究者の 知的活動に基づいて相互にインパクトを与えあうことが、止まることのない発展の基本 でしょう。本オンライン討論会では、対面ができなくても、討論の機会をできる限りの 有効に活用していただきます。相当の制限があるかもしれませんが、オンデマンド型一 般講演(学生講演を含む)のみで構成し、リアルタイムでの遠隔討論も設定します。

総会・志方メダル授賞式 11月26日(木) 13:30-14:00 (会員はご参加をお願いします)

受賞講演

志方メダル受賞講演(A1) 11月26日(木) 14:15-14:45 堀田弘樹氏(神戸大学大学院海事科学研究科) 「電気化学的手法を駆使した天然抗酸化剤の作用機序へのアプローチ」

志方メダル受賞講演(A2) 11月26日(木) 15:00-15:30 宮崎晃平氏(京都大学大学院地球環境学堂) 「水溶液を用いた蓄電デバイスの電極モデル化による反応解析」

志方国際メダル受賞講演(SA)11月26日(木) 15:45-16:45(授賞式を含む)

Hubert H. Girault氏(Laboratory of Physical and Analytical Electrochemistry, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Switzerland)

Development and application of electrochemistry at soft interfaces and nanoparticles

一般講演

(1) 発表資料(オンデマンド視聴)

- ・視聴時間 15 分間相当の動画,または音声無しの PDF 等。
- ・発表資料は学会ホームページの討論会サイトに掲載され、会期中は参加者がダウンロードして聴講することができます(ダウンロードにはパスワードが必要)。
- (2) オンライン・リアルタイムディスカッション
- ・各講演者(登壇者)が予約設定した Zoom URL とパスワードを事前に提出していただきま す(参加者に別途通知)。
- ・会期2日目(11月27日(金))の指定時刻に登壇者のPC端末等からZoomを立ち上げ,オ ンライン・ディスカッションを実施。参加者は,指定時刻に各講演のZoom URL(討論会 サイトに掲載)にアクセスして討論に参加します。

学生表彰 発表を行った学生の中から「優秀発表賞」を授与します。

-1-

1日目 11月26日(木)

	講演番号 (座長)	講演者 (所属)	講演題目						
13:15-13:30									
13:30-14:00	総 会·授賞式 (相樂会長,植松庶務理事,前田編集理事,北隅会計理事,巽広報理事)								
14:00-14:15	休 憩								
14:15-14:45	A1 (白井 理)	堀田弘樹 (神戸大院海事科学)	志方メダル受賞講演 「電気化学的手法を駆使した天然抗酸化 剤の作用機序へのアプローチ」						
14:45-15:00	休 憩								
15:00-15:30	A2 (加納健司)	宮崎晃平 (京大院地球環境)	志方メダル受賞講演 「水溶液を用いた蓄電デバイスの電極モ デル化による反応解析」						
15:30-15:45	休 憩								
15:45-16:45	SA (大堺利行)	Hubert H. Girault (Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne)	志方国際メダル受賞講演 「Development and application of electrochemistry at soft interfaces and nanoparticles」						

2日目 11月27日(金)

(学生の発表には講演番号に*印が付いています)

	講演番号	講演者 (所属)	講演題目				
10:00-10:30	オンライン・リアルタイムディスカッション(G1-G5)						
	G1*	〇橋本貴史 ¹ , 山本雅博 ² (¹ 甲南大院自然, ² 甲南大理工)	点欠陥を有する Li₂S 結晶の安定構造の第一原理 計算:Li 移動過程の考察				
	G2*	〇図司健人, 北隅優希, 白井 理, 加納健司 (京大院農)	酵素修飾電極を用いた酸素溶解速度評価法の新 規提案				
	G3*	〇大崎智哉, 小谷 明, 町田晃一, 山本法央, 袴田秀樹 (東京薬大薬)	電気化学検出 HPLC を用いたフィンガープリン ト分析による北五味子と南五味子の鑑別				
	G4*	〇松尾昇吾, 田原弘宣, 相樂隆正 (長崎大院工)	非水系メチレンブルー溶液における電気化学応 答とメチレンブルーの酸化状態の解析				
	G5*	〇岡田拓也, 巽 広輔 (信州大理)	ーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーー				
10:30-11:00	オンライン・リアルタイムディスカッション(G6-G10)						

	G6*	〇鈴木洋平, 北隅優希, 白井 理, 加納健司 (京大院農)	変異型フルクトース脱水素酵素を用いた多孔質 金微小電極による拡散律速型電気化学センサの 開発						
	G7*	〇柳 仙妹, 岡田拓也, 巽 広輔 (信州大理)	インクジェットポーラログラフィーの試み						
	G8*	〇河合志希保 ^{1,2} , 鈴木雅登 ¹ , 安川 智之 ¹ (¹ 兵庫県大院物質理学, ² パ ナソニック)	ー括電気回転による高スループットな細胞識別 技術の構築と化学刺激に伴う電気回転速度変化 のリアルタイムモニタリング						
	G9*	〇石井浩介, 西 直哉, 作花哲夫 (京大院工)	電位可変液液界面 MD によるイオン液体/水界面 の電気二重層解析						
	G10*	〇松本健嗣 ¹ , 堀田弘樹 ¹ , 谷嵐 正之 ¹ , 大堺利行 ² (¹ 神戸大院海 事科学, ² 神戸大院理)	CV、HPLCによる抗酸化物質と有機ラジカルの 反応解析						
11:00-11:15		ŕ	木憩						
11:15-11:45	オンライン・リアルタイムディスカッション(G11-G15)								
	G11*	〇深山敦史, 岡田拓也, 巽 広輔 (信州大理)	シャープペンシル芯を電極として用いるポーラ ログラフィー						
	G12*	〇松井響平, 田邊 壮, 椎木 弘 (阪府大院工)	金ナノ粒子を用いたフレキシブル電極によるセ ンシング						
	G13*	〇神谷一平, 西 直哉, 作花哲夫 (京大院工)	1D meets 1D : 金ナノファイバーとカーボンナ ノチューブのコンポジットの作製						
	G14*	〇山田悠介, 北隅優希, 加納健司, 白井 理 (京大院農)	高分子電解質の利用による逆電気透析発電の出 カの改善効果						
	G15*	〇田川隆成, 田原弘宣, 相樂隆正 (長崎大院工)	液晶相/液相相転移を示すビオロゲン化合物の熱 物性と電気化学応答の解析						
11:45-12:15	オンライン・リアルタイムディスカッション(G16-G20)								
	G16*	〇宮田雅弘, 北隅優希, 白井 理, 加納健司 (京大院農)	塩化カリウム共存下の陽極酸化によって多孔質 化した金電極を足場とするビリルビンオキシ ダーゼの直接電子移動型酵素電極反応						
	G17*	〇眞下隆都, 西山嘉男, 永谷広久 (金沢大院自然)	リン脂質吸着液液界面におけるミトキサントロ ンの分光電気化学解析						
	G18*	〇江澤健太, 西 直哉, 作花哲夫 (京大院工)	イオン液体中の電析過程に対する電気二重層効 果の電気化学 SPR による解析						
	G19*	〇砂川泉月, 坂巻麻理子, 巽 広輔 (信州大理)	流動スズ粉末電極を用いるボルタ電位差測定						

	G20*	〇佐々木佐和,大西彩由佳,吉田 裕美,前田耕治 (京工繊大院工芸科学)	難溶性銀塩析出のストリッピングボルタンメト リーを用いたヒ素Ⅲ価・V価の定量						
12:15-13:30	昼休憩								
13:30-14:00	オンライン・リアルタイムディスカッション(G21-G25)								
	G21*	〇黒山遥平, 西 直哉, 作花哲夫 (京大院工)	イオン液体 油界面における電気化学の開拓と 金属の還元析出反応場としての応用						
	G22*	〇中尾紫乃 ¹ , 里村武範 ² , 末 信一朗 ² , 高村映一郎 ² , 冨永昌人 ¹ (¹ 佐賀大院理工, ² 福井大学術研 究院)	好熱菌由来マルチ銅酵素における温度依存型構 造変化と電気化学的挙動						
	G23*	〇田中雄大, 田原弘宣, 相樂隆正 (長崎大院工)	カルバゾールとビオロゲンによる CT 相互作用 を示すレドックスイオン液体の合成と電気化学 物性の解析						
	G24*	〇永井友理, 吉田絵里奈, 大堺利行 (神戸大院理)	薬剤の膜透過のインシリコ予測						
	G25*	〇吉川達偲, 北隅優希, 白井 理, 加納健司 (京大院農)	バンド型電極の擬似定常性を利用した新規二酵 素共役型バイオセンサの構築						
14:00-14:30	オンライン・リアルタイムディスカッション(G26-G30)								
	G26*	〇白土莞大, 浦中宗聖, 田原弘宣, 相樂隆正, 村上裕人 (長崎大院工)	ピリジニウムとビピリジニウムからなるマルチ カラーエレクトロクロミックイオン液体の着色 特性評価						
	G27*	〇玉井志歩 ¹ , 中尾紫乃 ¹ , 高村 映一郎 ² , 末 信一朗 ² , 里村武範 ² , 冨永昌人 ¹ (¹ 佐賀大院理工, ² 福井 大学術研究院)	金電極上におけるマルチ銅酵素の吸着と耐電場 性						
	G28*	〇足立大宜 ¹ , 藤井昂洸 ² ,本田通済 ² , 北隅優希 ¹ , 白井 理 ¹ , 加納健司 ¹ (¹ 京大院農, ² 池田糖化工業)	フラビン酵素の直接電子移動型酵素電極反応に おける白金ナノクラスターの効果 - グルコース 脱水素酵素を例として -						
	G29*	〇坂巻麻理子, 巽 広輔 (信州大理)	導電性粉末電極を用いる塩化物イオンの実ポテ ンシャル測定						
	G30*	〇井下壮一郎, 作花哲夫, 西 直哉 (京大院工)	プラズマ 水溶液界面の電気化学						
14:30-14:45	休 憩								
14:45-15:15		オンライン・リアルタイムラ	ディスカッション(G31-G34)						
	G31	〇松浦宏昭 ^{1,2} , 島村千尋 ² , 内田 幸太 ¹ , 菊池恭平 ¹ (¹ 埼玉エ大工, ² 埼玉工大院工)	 異種元素修飾炭素電極の電解形成とそのレドッ クスフロー電池への応用						

	G32	〇植松宏平 ¹ , 山形惇平 ¹ , 坂江 広基 ¹ , 片野 肇 ¹ , 大堺利行 ² (¹ 福 井県大生物資源, ² 神戸大院理)	有機およびフルオラス溶媒 水界面での直鎖カ ルボン酸イオンの移動反応におけるフッ素置換 の効果			
	G33	〇青木幸一 ¹ , 谷口颯亮 ² , 陳 競鳶 ² (¹ 電気化学博物館, ² 福井大)	ヘミンの高速ボルタンメトリに現れる負の静電 容量			
	G34	〇雨宮 成 (Department of Chemistry, University of Pittsburgh)	Laviron-Amatore Paradox in Hydrogen Electrochemistry			
15:15-15:45		オンライン・リアルタイムテ	ディスカッション(G35-G38)			
	G35	橋本貴史, 鳥居 司, 友塚裕太, 〇山本雅博 (甲南大理工)	RISM 積分方程式と第一原理計算を結合したモ デルによる微分キャパシタンスの計算			
	G36	〇石松亮一, 中野幸二 (九大院工)	ペリレンの電気化学発光と3重項-3 重項消滅に よってアップコンバートされた発光スペクトル についての考察			
	G37	〇北隅優希, 鰐渕瑞絵, 白井 理, 加納健司 (京大院農)	多孔質電極上の直接電子移動型酵素電極反応と 多孔質構造内部の基質輸送のモデル解析			
	G38	〇水口仁志 ¹ ,橋本陸央 ¹ ,桑原 知彦 ¹ ,松本健嗣 ² ,堀田弘樹 ² , 飯山真充 ³ ,高柳俊夫 ¹ (¹ 徳島大院理工, ² 神戸大院海事, ³ 野村マイクロサイエンス)	トラックエッチ膜フィルターに基づく直列型二 重電極を用いる流れ条件下におけるフェノール 類の検出挙動			
15:45-16:15	オンライン・リアルタイムディスカッション(G39-G42)					
	G39	笠井一生, 北隅優希, 加納健司, 〇白井 理 (京大院農)	モデル細胞系を用いた細胞間コミュニケーショ ンの解明			
	G40	〇杉本 悠 (東大生産技術研究所)	微小電極におけるメディエータ型酵素電極反応 の解析式導出の試み			
	G41	〇大内和希,松村大樹,辻卓也, 小林 徹,音部治幹,北辻章浩 (日本原子力研究開発機構)	電解析出したウラン化合物の状態分析			
	G42	〇井上(安田) 久美 ^{1,2} , 岩間智紀 ² , 小松万葉 ² , 末永智一 ² , 珠玖 仁 ² (¹ 山梨大, ² 東北大)				
16:15-16:30	休憩					
16:30-16:40	「優秀発表賞」表彰式・閉会式					

受賞講演

志方国際メダル受賞講演 (SA)

Hubert H. Girault氏(Laboratory of Physical and Analytical Electrochemistry, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Switzerland)

Development and application of electrochemistry at soft interfaces and nanoparticles

志方メダル受賞講演(A1)

堀田弘樹氏(神戸大学大学院海事科学研究科) 「電気化学的手法を駆使した天然抗酸化剤の作用機序へのアプローチ」

志方メダル受賞講演(A2)

宮崎晃平氏(京都大学大学院地球環境学堂) 「水溶液を用いた蓄電デバイスの電極モデル化による反応解析」

SA Development and application of electrochemistry at soft interfaces and nanoparticles

Hubert H. Girault Laboratory of Physical and Analytical Electrochemistry Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne Lausanne, Switzerland

Polarised liquid-liquid interfaces have been known for more than a century, but the distribution of the electrical potential has remained a subject of discussion. Recently, combining experimental approaches such as surface second harmonic generation measurements, capacitance and electrocapillary measurements, we have revisited the interfacial polarization of liquid-liquid interfaces. Our conclusion is that all the potential drop occurs across two layers of correlated ions, one layer being composed of organic large ions and the other layer being composed of aqueous counter-ions. For these reasons, we have called the model: "Discrete Helmholtz" model, by analogy of the early work of Helmholtz who had proposed that the charge on an electrode was compensated by a layer of ions of the opposite charge. In this approach, the potential drop resembles a step function and diverges from models based on the Gouy-Chapman diffuse layer model. The characteristic of the "Discrete Helmholtz" model is a constant potential-independent capacitance, and hence an interfacial charge that varies linearly with the applied potential.

We shall extrapolate this concept of "Discrete Helmholtz" model to other soft interfaces such as the interface between an ion-exchange membrane and an electrolyte solution, and even to biomembranes. We shall then briefly discuss the applicability of this model to solid oxide electrodes and to silica and glass surfaces.

A second concept to be presented is that of redox electrocatalysis, first at soft interfaces and then more generally. In redox electrocatalysis at a liquid-liquid interface, a metallic nanoparticle located at the interface is used to catalyze electron transfer reactions between two redox couples. To present this type of reactions, we shall first recall the concept of Fermi level an electron in solution, since that has been a source of confusion in the literature.

A1 電気化学的手法を駆使した天然抗酸化剤 の作用機序へのアプローチ

(神戸大院海事) 〇堀田 弘樹

生体内で発生する活性酸素種を直接消去するラジカル捕捉反応には、カタラーゼや SOD などの抗酸化酵素のほか、ビタミン C や E、さらにポリフェノール類などの低 分子量の抗酸化剤が寄与している。発表者は、この中でも特に反応機構が複雑なポリ フェノール類に興味を持ち、その機構解明を行ってきた。

(1) フロー全電解を用いた抗酸化剤の反応機構解析

o-ジヒドロキノン骨格を持つカフェイン酸やクロロゲン酸は、多くの植物に存在する 主要なポリフェノールである。これらは比較的低い電位で速い 2 電子酸化を受ける が、特に生理的条件下では可逆性が低下する。これが酸化に伴う二量化によるもので あることを CV 測定により説明した。また、クーロメトリーから、この二量化に伴い 酸化電子数 n が 2 以上に増加することを明らかにした。生成物の質量分析から、十 数種の二量体・三量体の存在が確認でき、これらのほとんどが酸化生成物であるにも 関わらずフェノール性水酸基を有し、元のカフェイン酸と同等の還元力を有している ことを確認している。酸化生成物が後続化学反応により再度還元剤として作用する構 造を獲得している点で、アスコルビン酸などの抗酸化剤とは機構が大きく異なること を明らかにした。

抗酸化活性には、その還元力(酸化還元電位)が強く反映するものと考えられる。 しかし、一般的に酸化還元電位とラジカル捕捉活性の相関は必ずしも高くない。これ に対して、有機ラジカルの一種である DPPH ラジカルの捕捉活性が、抗酸化剤の(ラ ジカルの酸化還元電位付近で電解して得られた)酸化電子数と、非常に高い相関を示 すことを明らかにした。30 種を超える抗酸化剤の活性を電気化学的パラメータによ り説明した非常に希少な報告であり、多く引用されている。

(2) 液液界面での電子移動

電位制御された油水界面でのフェロセン(油相)とフェリシアン(水相)間の電子移動が、フェロセンの油相から水相への分配により起こるイオン移動メカニズムである ことを明らかにした。油水界面でのボルタンメトリー、そのデジタルシミュレーション、さらに導電体分離油水系の開発によって、これを実現した。また、液液光導波路 分光測定法の開発により、エタノール/水界面でのDPPHとアスコルビン酸の電子移動の観察を行った。

(3) スラブ光導波路による平板電極(または平板ガラス)/溶液界面の分光検出 平板ガラス上への高分子膜修飾、それを利用した高分子膜/溶液界面での化学反応の 分光検出を行ってきた。これらの種々の界面反応観察手法について紹介する。

-8-

A2

2 水溶液を用いた蓄電デバイスの電極モデ ル化による反応解析

【緒言】電気エネルギーと化学エネルギーを相互変換する蓄電デバイスは、スマートフォンやノートパソコンなどの小型用途に限らず、電気自動車や定置用電源などの大型用途にまで活用範囲が広がっており、安全性の向上や環境負荷の低減が課題となっている。そのような社会的背景の下、電解質に水溶液を用いた蓄電デバイスが注目されている。このような蓄電デバイスを効率良く作動させるためには、電極上で進行する不均一な反応分布を明らかにすることや、水分解などの副反応によって生じる局所pHの変化を解析することが重要となる。そこで、金属-空気二次電池の空気極の三相界面ならびに電極近傍局所pHを電極モデル化することにより反応解析を行った。

【実験】比較的平滑な電極を溶液から垂直に引き上げた際に形成される液膜からなる

メニスカス電極を用いて、多孔質三次元構造を 有する複雑な空気極の三相界面のモデル化を行 った。つづいて、回転リングディスク電極 (RRDE)を用いて、ディスク電極近傍の局所 pH

に変換する手法の検討を行った。

【結果】図1に白金アレイ電極を用いた局所電 流密度の測定結果を示す。チャンネル毎に電流 値が大きく異なり、不均一な電流分布があるこ とが分かった。また、酸素ガスの輸送とイオンの 抵抗過電圧、近似曲線と比較することで、イオン 輸送が酸素還元反応に活性な電極領域を決めて いることが明らかになった。

つづいて、水の自己プロトリシス反応で生じ るプロトンと水酸化物イオンを考慮にいれるこ とで、水溶液バルクがどのpHにおいても、RRDE のリング電極とディスク電極近傍の局所 pH の 対応関係を明確にすることができた。また、水分 解反応が進行する電極近傍では、プロトンの消 費と生成によって、局所 pH が水溶液バルクから 大きく変化することを実験的に明らかにする ことができた。



図 1. (a) アルカリ水溶液における酸素還元反応の局所電流密度分布。(b)-0.8 V でのチャンネル毎の電流値とシミュレーション結果。

一般講演

G1-G42

G1 点欠陥を有するLi₂S 結晶の安定構造の 第一原理計算:Li 移動過程の考察

(1甲南大院自然・2甲南大理工) 〇橋本 貴史1・山本 雅博2

【緒言】近年, Li₂S-LiI 固溶体と硫化物系の固体電解質を組み合わせた正極が開発され,2000 サイクルの放充電を行っても電池の容量劣化が観測されないことから次世代 蓄電池の正極として注目されている。また同研究で,固溶体はLi₂S を母体としており, イオン伝導度はLi₂S 結晶と比べて 2 桁以上高いことが分かっている[1]。このイオン 伝導度の高さは,アニオンが作る副格子内をLi イオンが移動することに起因すると 考えられているが,Li イオンの移動には様々な機構が考えられ,Li₂S-LiI 固溶体並び にLi₂S 結晶内のLi イオンの移動の機構は明確になってない。以上から本研究では,Li 移動過程の考察を行うことを目的とし,その前段階として,点欠陥を有するLi₂S 結晶 の安定構造について第一原理計算を行った。

【実験】本研究では VASP(Vienna Ab initio Simulation Package)と呼ばれる計算プログラ ムを使用し、PAW(Projector Augmented Wave)法と呼ばれる計算手法で計算を行った。

逆蛍石型構造の Li₂S 結晶から(0.25 0.25 0.25)に存在する Li を 1 個引き抜き, 点欠陥 を有する構造を作成し, その時のエネルギーと体積の計算によって, 安定構造の算出 を行った。

【結果】Li₂S 結晶の最小の凝集エネルギーは -47.983 eV / 4Li₂S,体積は 186.90 Å³ / 4Li₂S という値が知られている[2]。計算の結果、点欠陥を有する Li₂S の構造では Li 原子の位置の変位はなかった。一方で S 原子においてそれぞれ平衡位置から約 8.0× 10^4 Å 変位し,エネルギー的に安定な位置を取った。また,構造は立方体を維持することが分かった。最小の凝集エネルギーは -41.115 eV / 4Li₂S,そのときの体積は 184.90 Å³ / 4Li₂S という値となり,形成エネルギーを「(欠陥を含んだ Li₂S の凝集エネ ルギー)-(Li₂S 結晶の凝集エネルギー)]と定義すると,形成エネルギーは 6.868 eV となった。今後,この構造を基に Li 移動過程の考察を行うため,欠陥の位置を動かし,活性化エネルギーの計算を行う予定である。



Fig.1 Li₂S 結晶の構造



Fig.2 Li(0.25 0.25 0.25)の 欠陥を有する Li₂S の構造

-11-



Fig.3 75Li₂S-25LiI の構造

G2 酵素修飾電極を用いた酸素溶解速度評価 法の新規提案

(京大院農) 〇図司健人・北隅優希・白井 理・加納健司

【緒言】気体の液体への溶解は重要な反応であり、気体の溶解速度については、多く の測定系が提案されてきた。電気化学的な酸素溶解速度測定法として、電極の上に電 解質溶液の薄膜を形成し、酸素の還元電流を測定する方法がある。しかしながら、こ の方法は薄膜の厚みのコントロールが困難であり、酸素の二電子還元と四電子還元が 混在するため、安定した測定系の構築は難しい。そこで本研究では、薄膜形成が不要 な酸素溶解速度測定系の構築を目指し、電極に気泡を付着させる実験系を構築した。 酸素還元反応に対する選択性を向上させるため、マルチ銅オキシダーゼの一種である 銅輸送酵素(CueO)を利用した。CueOは電極と直接電子の授受を行う直接電子移動 (DET)型の酵素電極反応により酸素の四電子還元を触媒する。酸素の気泡を CueO で修飾した電極表面に付着させ、溶解した酸素が直ちに電極と反応できるようにした。 このように酸素分子の溶液中の拡散経路を短くすることで酸素溶解反応を律速段階 とし、記録した酸素還元電流をデジタルシミュレーションと比較することで酸素溶解 速度を評価した。

【実験】金電極を 0.5 M 塩化カリウムを含む 1 M リン酸緩 衝液(pH 7)中で 1.19 V を印加して 10 分間電解し、多孔質化 した。ここに CueO を修飾し、酵素修飾電極とした。この電 極に図 1 のように酸素泡を付着させ、McIlvaine 緩衝液(pH 5)中で 0 V vs. Ag/AgCl/KCl(sat.)を印加したクロノアンペロ メトリーを行い、酸素気泡が電極を離れる瞬間の還元電流 の値を記録した。測定は全て 25 ℃で行った。また、COMSOL Multiphysics を用いて数値計算モデルを構築した。気液界面



図1. 実験系模式図

における酸素溶解速度(*j*)は二重境膜説に基づき、 $j = k_L(c_{sat} - c_L)(k_L : 溶解速度定数、 <math>c_{sat}$: 飽和溶存酸素濃度、 c_L : 液境膜酸素濃度)で定義し、測定結果とシミュレーション結果を比較することで k_L を評価した。

【結果】図2に酸素還元電流の時間変化を示す。気泡 が電極から離れた瞬間に還元電流は大きく減少する。 離れる直前の還元電流に基づいて解析を行ったとこ ろ、k_Lは(8.4±0.6)×10⁻⁶ m s⁻¹と評価された。測定誤差 が10%以下で、再現のよい測定が可能となった。そこ で、種々の溶液組成でも同様の測定を行った。講演で はそれらの結果についても併せて報告する。



(天中は気泡が電極がら た時点を表す)

-12-

G3

電気化学検出 HPLC を用いたフィンガー プリント分析による北五味子と南五味子 の鑑別

(東京薬大薬) 〇大崎智哉・小谷 明・町田晃一・山本法央・袴田秀樹

【緒言】漢方薬及び茶飲料に利用される五味子には、北五味子(Schisandra chinensis Baill.の果実)と南五味子(Schisandra sphenanthera Rehd. et Wils.の果実)がある.北 五味子と南五味子は外観などが非常に類似しており、これらを形状で判別することは 困難である.しかし、日本薬局方(日局)では、五味子の基原は北五味子であると規 定されている.従って、成分等の定量的結果を求められる機器分析法が、品質管理を 行う上で重要となる.近年、液体クロマトグラフィー-質量分析法(LC-MS)やUV 検出 HPLC などの分離分析法を利用した種々の鑑別法が提案されているが、理想的な 方法の開発には至っていない.本研究では、鑑別の指標として両生薬に含まれるリグ ナン類の違いに着目した.これらを電気化学検出で特異的かつ網羅的に検出可能か検 討し、五味子の鑑別のためのフィンガープリント分析への電気化学検出 HPLC (HPLC-ECD)の適用を図った.

【実験】HPLC-ECD の移動相にはギ酸/メタノール/水(1:60:40, v/v/v)混液, カラム には Capcell PAK C18(150×1.0 mm i.d., 3 µm), フロー型電解セルの作用電極にはグ ラッシーカーボンを用いた. 流速は 30 µL/min, カラム温度は 40℃, 試料注入量は 5 µL に設定した. ミルで粉砕した五味子 250 mg にメタノール 20 mL を加えて超音波抽出 と遠心分離を行った. 上清 0.1 mL を移動相で 10 mL に希釈し, 検液を調製した.

【結果および考察】印加電位(V vs. Ag/AgCl)を選定するために,日局五味子の検液 を HPLC に注入してハイドロダイナミックボルタモグラムを測定した.+0.5 V では ピークは現れなかったが,印加電位を+0.6 V より正側にするとクロマトグラム上に 五味子由来の酸化還元物質のピークが観察された.さらに印加電位を正側にすると ピーク高さは増大した.S/N 比に優れた+0.9 V を印加電位として選択した.

中国市場品の北五味子(19 ロット)と南五味子(14 ロット),日局五味子(3 ロット)についてクロマトグラムを測定したところ,明瞭かつ特徴的な13本のピーク(1-13)が100 min 以内に観察された.これらのピーク高さをフィンガープリント分析の解析対象として扱い,主成分分析を行った.PC2までの累積寄与率は79%であり,北五味子と南五味子はスコアプロット上で有意に異なったグループを形成した.また,日局五味子は北五味子のグループにプロットされた.ローディングプロットより北五味子と南五味子を判別する因子となるのは,ピーク4,5,9,11であることも明らかにできた.これらの結果から,HPLC-ECDを用いたフィンガープリント分析は,北五味子と南五味子の鑑別に適用できることが示された.

G4

非水系メチレンブルー溶液における電気 化学応答とメチレンブルーの酸化状態の 解析

(長崎大院工) \bigcirc 公私尾 昇吾•田原 弘宣•相樂 隆正

【緒言】メチレンブルー(MB)は電気化学や分光化学、分析化学で汎用される酸化還元 活性な色素である。水溶液においては、プロトン移動が協奏的に起こる酸化還元特性 や、MBのH会合体を形成しやすいことが知られてい

る。MBは応用の範囲が広い重要な色素であるにもかかわらず、非水系における酸化還元特性や分光学的特性はほとんど知られていない。本研究では、非水溶液系のMBの基本的な酸化還元特性や分光特性を明らかにする。



図1. メチレンブルー MBの構造.

【実験】MBには、市販の塩化物塩を PF₆塩にイオン交換し、再結晶精製したものを 用いた。溶媒にはアセトニトリル(ACN)とジメチルスルホキシド(DMSO)、支持塩には 0.1 M テトラブチルアンモニウムの PF₆塩 (TBAPF₆)を用いた。MB 会合体の存在の有 無を確認するため、UV-vis 吸収スペクトルを測定した。電気化学測定では、作用極に 金ディスク電極、対極に金コイル、参照極に Ag|Ag⁺(0.01 M AgNO₃)を用いた。参照極 についてはダブルジャンクションを介し、内部液の溶媒と支持塩の組成は MB 溶液と 同一にした。全ての実験は室温(25 ℃)で行った。

【結果】MB の UV-vis 吸収スペクトルの濃度依存性を確認したところ、少なくても MB が 0.5 mM 以下ではスペクトル線形が変わらず、670 nm にある吸光度のピークは 濃度に比例した。また、0.1 M TBAPF6 の有無によるスペクトル変化も確認されなかった。電気化学で用いる 1 mM の MB 溶液については高い吸光度のために測定できな かったものの、MB の会合体を考慮する必要はないものと考えた。

CV(図 2)には、還元側では MB の準可逆な 2 段階 1 電子過程による 2 つのピーク対 が得られた。酸化側では、DMSO 中では不可逆的な振る舞いである一方、ACN 中で

は準可逆な波形が得 られた。非水系の MB の酸化還元特性は溶 媒に大きく依存する ことが分かった。講演 では、分光電気化学な どのデータも含めて、 MB の酸化還元特性に ついて発表する。





G5 フルオラス素材を混合したカーボンペースト 電極の電気化学特性

(信州大理) ○岡田 拓也・巽 広輔

【緒言】 近年、新しい電気化学特性を期待して炭素電極表面にフッ素を修飾する研 究が報告されている。フッ素修飾した炭素電極は、特異な電気化学挙動を示すものの、 炭素表面にフッ素素材を修飾する際、フッ素ガスを用いるなど簡便とは言い難い。そ こで本研究では、炭素電極の簡便なフッ素修飾の手段として、種々のフルオラス素材 をカーボンペースト電極に混合することを検討した。テフロン粉末またはフッ素油、 あるいはその両方を電極に混合した場合のボルタンメトリー挙動を比較した。

【実験】 導電性粉末にグラファイト粉末(Z-5F, 平均粒径 5 µm, 伊藤黒鉛)、増ちょう 剤にテフロン粉末(ダイニオン, 平均粒径 4 µm, 3M)またはポリエチレン粉末(フロー ビーズ, 平均粒径 6 µm, 住友精化)、バインダー液体にフッ素油(Krytox GPL105, Chemours)または流動パラフィン(ナカライテスク)を用いた。導電性粉末、増ちょう剤、 バインダー液体を1:1:1.3 (w/w/v)で混合し、ペーストを調製した。調製したペース トは内径 3 mm のカーボンペーストホルダーに充填した。このカーボンペースト電極 を作用電極に、参照電極に Ag/AgCl (0.1 M KCl)、対極に白金コイルを用い、適切に *IR* 補償を行いつつ、サイクリックボルタンメトリーを行った。

【結果と考察】増ちょう剤にテフロン粉末、バインダー液体にフッ素油を用いた電極 で得られた結果について述べる。異なる濃度(100 mM または 1 mM)の酢酸緩衝液 (pH5.1) 中で得られた 30 µM フェロセンカルボン酸(FcC)のボルタモグラムを Fig. 1 (a) に、同じ条件で測定した 50 µM アミノフェロセン(AFc)のサイクリックボルタモグラ ムを Fig. 2 (b)に示す。イオン強度を下げた場合に、この pH で解離して負電荷をもつ FcC は電子移動が著しく妨げられた一方、この pH で正電荷をもつ AFc は、電子移動 が促進された。他の組み合わせの結果から、フッ素油、増ちょう剤の双方が、寄与し ていると考えている。討論会では、他の組み合わせの結果についても報告する。



Fig. 1 酢酸緩衝液 (pH 5.1) 中、(a) FcC (30 μM) および(b) AFc (50 μM) のボルタモ グラム. 赤 緩衝液濃度 100 mM, 青 緩衝液濃度 1 mM, 電位走査速度 50 mV s⁻¹.

G6 変異型フルクトース脱水素酵素を用いた 多孔質金微小電極による拡散律速型電気 化学センサの開発

(京大院農) 〇鈴木 洋平・北隅 優希・白井 理・加納 健司

【緒言】果糖の定量は、果物や飲料の品質保証だけでなく、代謝障害の診断にも重要 である.フルクトース脱水素酵素(FDH)による直接電子移動(DET)型酵素電極反応を利 用することで、穏和な条件の下、果糖を簡便に定量することが可能である.しかし、 従来型の電気化学バイオセンサによる果糖の定量では、測定ごとの校正が必要であり、 アスコルビン酸などの酸化還元物質の妨害を受けやすいという問題があった.本研究 では、多孔質微小金電極及び、電極反応部位を改変した変異型 FDH を用いることで、 果糖の物質輸送に律速された定常電流の検出を実現した.これを用いて校正を必要と せず、より負電位で作動する電気化学果糖センサの開発を試みた.

【実験】金微小電極の多孔質化は、0.8 M KCl を含む 0.1 M リン酸緩衝液(pH7)中、1.29 V vs. Ag|AgCl (sat.KCl)で 2 分間陽極酸化することにより行った. 多孔質金電極上に FDH 溶液を滴下し、電極表面に FDH を吸着させた. 作製した微小金電極、白金線及 び自作の Ag|AgCl (sat. KCl) 電極をそれぞれ作用電極、対極、参照電極として用い、 サイクリックボルタンメトリー及びクロノアンペロメトリーを行った. また、作製し たセンサを用いて実サンプル中の果糖定量を行い、FDH、フェリシアン化カリウム、 及び硫酸第二鉄-デュパノール試薬を用いた分光法による定量結果と比較した.

【結果】図1に測定結果を示す.果糖の酸化電流は,0.05Vよりも正電位では一定値

となった(曲線 b). 多孔質化における陽極酸化によ る,電極表面積の増大から予想される以上に,触媒 電流は増大した. これは FDH の DET 型酵素電極反 応における多孔質電極表面の曲率効果に起因する と考えられる.本センサの果糖に対する感度は 2.0× $10^2 \mu A \text{ cm}^{-1} \text{ mM}^{-1}$,検出上限は 2.0 mM であった.検 出電位が 0.05 V から 0.2 V の範囲では,感度は電位 に依存しなかった.感度の温度依存性を解析した結 果,本センサの応答は基質の拡散により律速されて

いると結論付けられた.

0.05 Vにおけるアスコルビン酸の酸化電流は無 視できるほど小さかったので、本センサは前処理 なしで、アスコルビン酸を含む果汁中の果糖の定 量が可能であった(曲線 c).



図 1. (a) McIlvaine 緩衝液(pH4.5)中における サイクリックボルタモグラム. 掃引速度 2 mV s⁻¹, 電極半径 54 µm. (b) (a)に 1.0 mM フ ルクトースを添加した後のボルタモグラ ム. (c) (b)に 1 mM アスコルビン酸を添加し た後のボルタモグラム.

-16-

G7 インクジェットポーラログラフィー の試み

(信州大理) \bigcirc ^{y_{ϕ}°} 仙妹·岡田 拓也·巽 広輔

【緒言】当研究室では、これまでに自動更新の可能な液状の電極材として、グラファイト粉 末とバインダー液体を混合させた液状炭素について検討を行ってきた。しかし、電極として 使用するとき、電気伝導性を得るためには比較的多くの割合で粉末を加えなければならず、 それにより液状電極の粘度が高くなってしまっていた。粘度が高い場合、キャビラリーの先 端にまとわりつくなど、再現性よく吐出させるのが困難であった。当研究室でのこれまでの 取組みにおいて、水流をキャピラリー先端に吹き付けることにより液滴を飛ばす方法[1]より、 電極表面更新の再現性が向上したが、水流を用いるため測定される電流値がつねに対流の影 響を受け安定しないこと、装置がやや大がかりであることなど、改良の余地があった。そこ で、それをさらに改良し、液状電極の更新にインクジェット技術を用い、より再現性の高い 吐出条件で測定することによりポーラログラフィーを行った。一般にインクジェット技術で 粘度の高い液体を吐出するのは困難であるが、本研究では高粘度液体でも吐出できるよう特 別に開発されたインクジェット装置を用いるとともに、液状炭素電極の低粘度化についても 検討した。

【実験】低粘度な電極材として、平均粒径 5 µm の球形グラファイト粉末(日本カーボン)とフ ルオラス溶媒の一種であるバーレルフロロフルード T-16(松村石油)を質量比 1:1.55 で混合 した。得られた液状炭素をプラスチック製 10 mL シリンジに詰め、シリンジポンプを用いて 送液した。ピエゾ式インクジェットには PIPE JET(マイクロジェット PJK-200S)を用いた。 長さ 2.5 cm のポリイミド製ノズルを用い、ノズルの側面をピエゾ素子が圧縮することで炭素 滴の更新をしてポーラログラフィーを行った。支持電解質に 0.1 M KCl、参照電極に Ag/AgCl

電極、対極に Pt コイルを用いた。掃引速度は 10 mV/s、ポジティブフィードバック回路を用 いて電極部分の抵抗を補償した。

【結果と考察】0.2 mM のフェロセンカルボン 酸(FcCOO⁻)について得られたインクジェッ トポーラログラムを Fig. 1 に示す。限界電流を 持つポーラログラム波を観察することができ た。しかし、ポーラログラムが横に広がった形 になってしまった。これは、液状炭素の抵抗が 大きく、ポジティブフィードバック回路で補償 しきれなかったためであると考えられる。 [1] T. Okada, K. Kubo, H. Tatsumi, J. Electroanal. Chem., 854, 113526 (2019)



-17-

G8

一括電気回転による高スループットな細胞識 別技術の構築と化学刺激に伴う電気回転速度 変化のリアルタイムモニタリング

(¹兵庫県大院物質理学・²パナソニック) ○河合 志希保^{1,2}・鈴木 雅登¹・安川 智之¹

【緒言】 電気回転法は細胞の電気特性(膜容量、細胞質導電率)を非侵襲に計測することができる方 法の1つである。これまで報告されているほとんどの電気回転法では、4重極電極を用いており、 1 つの細胞しか回転することができないため、スループットが低く、統計解析に不利であった。 そこで本研究では、一括電気回転が可能な三次元グリッド電極(3D-IDA)デバイスを開発した。本 デバイスを用いて血球系細胞(K562、WEHI-231)の電気回転速度を計測し、それぞれの細胞の電気 特性を決定した。さらに、ウェルを有した化学刺激可能な一括電気回転デバイスも新たに開発し た。このデバイスを用いて細胞を一括に電気回転させ、Ca²⁺イオノフォアであるイオノマイシン を添加した際の、同一細胞の電気回転速度変化を計測した。

【実験】縦のくし型電極と横のくし型電極(電極幅 20 µm、電極間隔 30 µm)の 2 枚の電極を直交す るようにスペーサー(厚み 30 um)で張り合わせて電極デバイスとした。このデバイスに電気回転溶 液(マンニトール水溶液で希釈した RPMI1640 培地、導電率 360 mS/m)に分散させた細胞懸濁液を 導入し、交流電圧を印加した。

【結果】K562 細胞を導入し、4 電極に交流電圧(700 kHz, 5Vpp)を印加すると、分散された K562

細胞が各グリッドの中心に移動し、回転を始めた(Fig. 1)。 1つのグリッドに1細胞が捕捉されて回転した割合は181 grids 中 84 grid であり、47%であった。100 kHz から 1 MHz の周波数の電気回転速度に実験値に対して理論値をフィ ッティングさせ、膜容量と細胞質導電率を算出したとこ ろ先行研究と同等の値となった。このことから本デバイ スを用いた回転速度から算出した膜容量、細胞質導電率 図1. K562 細胞の電気回転の顕微鏡写真 は妥当であることがわかった。また、WEHI-231 につい

26		0	0	0		0	9			0		0	0
°°	0		0			0			0			്ര	•
2	0	00				່ ຍ			60		0		0
0	00	0			0		0				0	30	
	õ											20	
0	00	0	0	0°					°0	0		ö	
0							(C)	0	0	*00	60		0
		0							0		0	0	o ^c
								Po .	6		50	bµl	m

て、これらの電気特性を初めて同定することができ、あらゆる細胞の電気特性を簡便かつ迅速に 計測することが可能であることが判明した。しかし本デバイスでは、溶液交換を行うことができ ないため、薬剤に対する細胞の動的変化を計測することができない。そこで、ウェルを有した電 気回転デバイスを開発した。このデバイスを用いて、溶液を介して回転細胞にイオノマイシンで 刺激した。溶液添加による溶液流れが発生しても全ての細胞がウェル内に保持され、回転し続け た。Ca²⁺イオノフォア添加による影響を電気回転速度の低下としてリアルタイムに検出すること ができた。現在、イオノマイシンによる回転速度の減少の原因の解明に取り組んでいる。

-18-

G9

電位可変液液界面 MD によるイオン液体/ 水界面の電気二重層解析

(京大院工) 〇石井浩介・西 直哉・作花哲夫

イオン液体 (IL) はカチオンとアニオンから構成される低融点の塩であり、疎水性イオンから構成される場合には水(W)との間に二相系を形成する。IL-W 二相系におけるイオンの溶媒抽出や金属の還元析出において IL/W 界面は電気化学反応場となっており、IL/W 界面における構造およびその電位依存性の解明は重要である。我々は、X 線反射率測定 (XR)を用いてIL/W 界面構造を調べ、界面の IL 側にカチオン・アニオン交互層が形成されていること、また交互層の極性が界面電位差によりスイッチすることを見出している^{III}。本研究では更なる構造解析のため古典分子動力学シミュレーション(MD)を用いた。電位印加可能な IL-W 二相系シミュレーションを構築し、電位変化させた IL/W 界面におけるイオンの数密度分布・配向分布により界面構造を解析した。

IL には[TOMA⁺][C₄C₄N⁻] (trioctylmethylammonium bis(nonafluorobutanesulfonyl)amide)を用いた。力場として IL には CL&P^[2,3]、W には SPC/E^[4]、グラフェンには OPLS-AA^[5]の sp²炭素原子を用いた。IL 層とW層(それぞれ厚さ50Å)からなる液液二相系をグラフェンで挟み(Fig.1a)、W 側と IL 側のグラフェンの炭素原子上に反対符号の電荷($q_{IL} = 6.2, 0, -6.2 \mu C cm^{-2}, q_W = -q_{IL}$)を置くことで電極間に電位差をかけた。IL-W 界面電位差 $E(E = \phi_{IL} - \phi_W)$ として、E=1.1, 0.7, 0.4 Vが得られた。NVT、423K で 8 ns 計算を行い、得られた軌跡を解析しイオンの数密度分布・配向分布を求めた。

Fig.1b,c,d に TOMA⁺、C₄C₄N⁻の窒素原子の数密度分布を示す。IL/W 界面(z~120 Å)の IL 側 に 2~4 層のイオン多層構造(層厚さ~15 Å)が見られた。 $q_{IL} = q_W = 0$ の E = 0.7 V (Fig.1c)では 界面第一層(灰色の範囲)は同数のカチオン・アニオンに占められ電気的に中性であった。界面 の IL 側をより正(負)電位にした E = 1.1 V (0.4 V)では、カチオン(アニオン)が第一層で優勢と

なった(Fig.1b,1d)。界面第二層では、第 一層とは反対符号のイオンが優勢とな り XR で示された交互層の極性のスイ ッチ^[1]が MD でも再現された。界面第 一層 (Fig.1b,c,d の灰色)におけるイオ ンの配向分布 $p(\theta)$ を Fig.2 に示す。 $p(\theta)$ は $\int p(\theta) \sin \theta \, d\theta = 2 \varepsilon 満 t \delta \delta$ () = 1は等方配向であることを示す。配向角 θ は*z*軸とのなす角である(Fig.1a)。*E*= 0.7 V の場合、メチル(Me) 基は W 側に 配向するもののオクチル(Oc)基やパー フルオロブチル(Rf)基はほぼ等方配向 であった(Fig.2a)。前者は、イオンの極 性部位が Ⅱよりも誘電率の高い W を 好むことを考えると妥当であるが、後 者の非極性部位の等方配向はこの直感 に反しており、等方配向による配向・ 配座エントロピー利得が長鎖の非極性 部位を複数持つ IL イオンの IL 界面構 造に大きな影響を与えていることが示 唆される。電位をより正負に変化させ る(Fig.2a,2c)と極性部位、非極性部位が それぞれ W 側、IL 側をより好むよう になり静電エネルギーの影響が見てと れる。



[1]S. Katakura et al., J. Phys. Chem. B, 124, 6412 (2020). [2] J. N. Canongia Lopes et al., J.Phys. Chem. B, 108, 2038 (2004). [3] A. S. L. Gouveia et al., Phys. Chem. Chem. Phys., 19, 29617 (2017). [4] H. J. C. Berendsen et al., J. Phys. Chem. B, 91, 6269 (1987). [5] W. L. Jorgensen, J. Am. Chem. Soc., 118, 11225 (1996).

G10 CV、HPLC による抗酸化物質と有機ラ ジカルの反応解析

(¹神戸大院海事科学・²神戸大院理) 〇松本健嗣¹・堀田弘樹¹・谷嵐正之¹・大堺 利行²

【緒言】生体中においてポリフェノール類を含む抗酸化物質は、ヒドロキシラジカル などの酸化傷害を及ぼす活性酸素種と反応し、無毒化させることで様々な疾病の予防 に有効であることが知られている。短寿命であり取り扱いが難しい活性酸素種の代わ りに、溶液中で安定な有機ラジカルである DPPH・や ABTS・⁺との反応を評価する方法 が開発されている。しかし、これらの手法では反応のメカニズムや生成物の情報を+ 分に得ることができないため、本研究では CV と HPLC を用いた観測により反応解析 を試みた。

【実験】0.3 mM ABTS・⁺水溶液と 0.3 mM DPPH・50%(v/v)EtOH 水溶液(それぞれ pH7.4) のそれぞれに対して 0.1-0.25 mM となるように抗酸化物質を添加・攪拌した。添加後 15 分間、掃引速度 1000 mV/s で CV 測定を繰り返し行うことにより、反応の進行に伴 う応答の変化を観察した。作用電極として GC 電極、参照電極として Ag/AgCl (飽和 KCl)電極を用いた。また、HPLC により反応生成物の分離分析を行った。

【結果】図1にABTS・*溶液に抗酸化物質である(+) - カテキンを添加前後の結果を示 す。カテキンの添加前(曲線 a)では 360 mV, 580 mV にそれぞれ ABTS・*の還元波と酸 化波が見られた。添加後にはカテキン由来の応答(100 mV, 320 mV)が新たに現れ、添 加から 10 秒後(曲線 b)に最も応答が大きくなった。同時に、ABTS・*由来の応答は小 さくなった。その後、カテキン由来の応答は次第に小さくなり、添加後 14 分時点(曲

線 c)ではおよそ定常状態となった。一方で ABTS・*由来の応答は添加から 2 分時点で最も 小さく(酸化波ピーク 30 µA、還元波ピーク-15 µA)なった後、再び大きくなり、14 分時点では およそ定常状態となった。この ABTS・*由来の 応答が顕著に増減する挙動は、ABTS・*を用い た評価法の標準物質であるトロロックスなど では見られなかった。ABTS・*由来の応答が変 化したことから、電子移動だけでなく、カテキ ンとの付加反応などの生成が示唆された。講演で は抗酸化物質ごとの比較、ラジカル種ごとの比較 や、HPLC による生成物についても述べる予定で ある。



図 1. (a)0.5 mM ABTS⁺⁺、0.1 M KCl、40 mM Tris 緩衝液(pH7.4、50%(v/v)EtOH 水溶液)の CV。掃引速度 1000 mV/s。 (b) (a)に最終濃度 0.05 mM となるよう にカテキンを添加後 10 秒時点での CV。(c) (b)から 14 分経過後の CV

-20-

G11 シャープペンシル芯を電極として用いる ポーラログラフィー

(信州大理) 〇深山 敦史・岡田 拓也・巽 広輔

【緒言】滴下水銀電極を用いるポーラログラフィーは、電極表面の自動更新に基づく 高い再現性という利点を持ち、かつて汎用された方法であるが、近年は水銀の毒性の ために使用が制限され、ほとんど用いられなくなった。一方、それに代わって広く普 及した固体電極を用いるボルタンメトリーでは、使用前に電極表面を磨く必要があり、 その磨き方によって測定結果が左右される、という問題がある。そこで当研究室では、 ポーラログラフィーにおける電極表面の自動更新という特長を活かしつつ、水銀を用 いない方法を各種検討してきた。本研究では、固体電極の扱いやすさを取り入れなが ら、電極表面を自動更新するために、シャープペンシルによる電極の延長と一定周期 での切断を繰り返す装置を開発し、ポーラログラフィー実験を行なった。

【実験】パイロット社のシャープペンシル芯 Neox Graphite(4H、直径 0.5 mm、長さ 6.0 cm)を電極として用いた。芯の延長にはシャープペンシルの内部ユニット(Style Fit、M5R189、三菱鉛筆)を用いた。同ユニットの金属表面に銅線を巻き付け、シャ ープペンシル芯に対する電気的コンタクトを取った。プラスチック製シャープペンシ ル筒のグリップ部にステンレス管をはめ込み、そこにL字形のステンレス鋼製プレー トを取り付けた。L字形プレートの先端にジルコニア製の刃を固定し、刃がちょうど シャープペンシル先端に来るようにした。また、シャープペンシル末端ボタンにも同 様のL字形プレートを設置した。これら2つのL字形プレートに金属板を取り付け てこれらを連動させ、芯の延長と切断が交互に行なえるようにした。これらの動作は ソレノイドアクチュエーターにより制御した。

【結果】0.1 M KCl 水溶液中のフェロシアン化カリウムについて、シャープペンシル 芯を 15 s 間隔で切断しながら電流(*I*)-電位(*E*)曲線を記録したところ、明瞭な限界電流 をもつポーラログラムが観察された。対数プロット解析の結果、フェロシアン化物イ

オンの 1 電子酸化にともなう可逆波に帰属で きた。また、電極反応により電極表面を汚染す ることで知られるビスフェノールAについて、 繰り返しの測定においてほぼ同じポーラログ ラムが得られた。充電電流の電位依存性より、 表面電荷密度(σ) vs. 電極電位(E)曲線も得ら れた。ゼロ電荷点は–140 mV であった。



図 1. (a) 0.1 M KCl 水溶液についてのポーラ ログラム。(b) (a)に 0.4 mM BPA を添加し た後のポーラログラム。掃引速度 2 mV s⁻¹。 電極更新周期 15 s。

G12 金ナノ粒子を用いたフレキシブル電極に よるセンシング

(阪府大院工) 〇松井響平・田邊 壮・椎木 弘

【緒言】近年,ナノテクノロジーの発展に伴い,金属やカーボンをはじめするナノ材料を用いた研究が盛んに行われている.特に,金ナノ粒子(AuNPs)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,植物などから得られるセルロースナノファイバ(CNF)は,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,AuNPsとCNFを複合化させることで,柔軟性や高い機械強度に加えて導電性を併せ持つフレキシブルな電極を開発した.この電極は生体適合性を有するナノ材料を用いていることより,ウェアラブルデバイスへの応用が期待できる.そこで本研究では,フレキシブル電極を用いた汗中に含まれる物質のセンシングについて検討を行った.

【実験】AuNPs(粒径 30 nm)と CNF を混合して得られた複合液をろ過し,乾燥させることで複合膜を得た.牛血清由来アルブミン,グルタルアルデヒド,グルコースオキシダーゼを含むリン酸緩衝液 (pH 7.0)を複合膜上に塗布し,4°C で一晩乾燥させることで酵素膜を形成させた.作製した酵素固定化電極を作用極として,電気化学測定を行った.

【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の比抵抗率は、金体積占有率が増加するにつれて減少し、13 100 г

vol%で金板と同等の比抵抗率 (2.9×10⁻⁶ Ω cm) が得られた. 酵素固定化電極を作用極 としてグルコースに対する応答を調べた 結果を Fig.1 に示す. グルコース濃度の上 昇に伴い,電流値が上昇した. 濃度に対し て電流値をプロットすると Michaelis-Menten 式に基づく曲線が得られた. また, Lineweaver-Burk プロット (Fig.1 inset) か ら,酵素と基質の親和性を表すミカエリス メンテン定数 K_m は 5.6 mM と算出された. この電極を用いて,実際に汗中に含まれる グルコースのセンシングついて検討を行 った.



Fig.1 The correlation between the glucose concentration and the amperometric response. The inset is Lineweaver–Burk plot.

-22-

G13 1D meets 1D:金ナノファイバーとカーボン ナノチューブのコンポジットの作製

(京大院工) 〇神谷一平・西 直哉・作花哲夫

【緒言】1 次元 (1D) 構造であるカーボンナノチューブ (CNT) は高い熱的・化学的安定性や 表面官能基導入の自由度を持っており、CNT を担体とする金ナノ構造の触媒への応用が検討 されている。我々は、疎水性イオン液体 (IL) | 水 (W) 界面を電気化学反応場とすることで 1D 構造である金ナノファイバーを作製している[1]。また、同液液界面において、CNT と同じく ナノカーボンである還元型酸化グラフェンと金ナノファイバーのコンポジットも作製してい る[2]。本研究では、1D 構造である金ナノファイバーと CNT が絡み合ったコンポジットを作 製することを目的とした。

【実験】(1) IL には、疎水性イオン液体である trioctylmethylammonium bis(nonafluorobutanesulfonyl)amide (TOMAC₄C₄N)を用いた。IL 相に tri-p-tolylamine (TPTA, 40 mmol/kg)を溶解さ せ、W 相には AuCl₄⁻ (10 mM)を含んだ HCl 溶液 (0.1 M)を用い、IL (0.3 mL)とW (1.2 mL) の二相系を1日間静置し、界面で金ナノファイバーを作製した[1]。上相のW 相である HCl 溶 液を CNT 分散液 (0.25 mg/mL) に置換し、W 相を攪拌させながら IL-W 二相系を2日間静置 し、CNTを界面に吸着させた。生成物の構造を走査型電子顕微鏡 (SEM)で分析した。 (2)上記の実験 (1)と手順を逆にし、すなわちW 相に CNT 分散液を用いたあとに AuCl₄⁻を含

(2) 上記の実験(1)と手順を逆にし、すなわらw相にCNT分散液を用いたあとにAuCl₄を含んだ HCl 溶液に置換し、IL|W 界面に吸着した CNT 上で金を成長させた。反応開始から 1、 3、24 時間後の生成物の構造を SEM で分析した。

【結果】Fig.1 に実験(1)で得られた生成物の SEM 画像を示す。 金ナノファイバー(直径 50~100 nm)が CNT(直径 150~300 nm)に 付着した構造が見られた。実験(2)で得られた生成物は予想に反 し、金ナノファイバーではなかった(Fig.2)。反応開始1時間後に は、ナノサイズの金が CNT に付着した構造が見られた。3時間後 には、金はデンドライト成長しマイクロアーチン[3]になった。24時 間後には、CNT 上の金マイクロアーチンが繋がり合ったチェーン



Fig.1 実験 (1) で得られた 金ナノファイバーと CNT の コンポジットの SEM 画像.

状の構造が見られた。IL|W 界面ではなく CNT 表面上で金が核生成・成長すると、金はデン ドライト成長しマイクロアーチンとなった。界面上の CNT により、金ナノファイバーの生成 に必須の AuCl₄⁻のイオン移動 (W→IL) が抑制されている可能性がある。

 N. Nishi, T. Kakinami, T. Sakka, *Chem. Commun.*, 51 (2015) 13638.
 Y. Zhang, N. Nishi, I. Koya, T. Sakka, *Chem. Mater.*, 32 (2020) 6374.
 N. Nishi, I. Yajima, K. Amano, T. Sakka, *Langmuir*, 34 (2018) 2441.



Fig.2 実験 (2) で得られたコンポジットの SEM 画像;反応開始から (a)1時間. (b)3時間. (c)24時間後.

G14 高分子電解質の利用による逆電気透析発 電の出力の改善効果

(京大院農) 〇山田悠介・北隅優希・加納健司・白井 理

【緒言】近年,再生可能エネルギー源として海水と河川水を利用し,イオン交換膜を 介して塩分濃度差を電気エネルギーに変換する逆電気透析発電(RED)が注目されて いる. RED の問題点の一つとして,河川水の低い伝導度が挙げられている.河川水へ の支持電解質の添加により伝導度は上昇するが,低分子の支持電解質では排水時に河 川水とともに環境中へ容易に流出してしまう.一方,高分子電解質であれば透析膜の 利用やゲル化などにより環境中への流出を抑制できるので,河川水の伝導度を効率的 に上昇できると期待される.本研究では,低濃度の電解質水溶液側に高分子電解質で あるポリ(4-スチレンスルホン酸ナトリウム)(PSS)を添加し,RED の出力の向上を目 指して,特性の評価を行った.

【実験】実験に用いた RED セルの構成を式(1)に示す.

Ag|AgCl|W1|CEM|W2|AEM|W3|AgCl|Ag

(1)

ここで、CEM および AEM はそれぞれカチオン交換膜とアニオン交換膜を示す. 膜面 積はいずれも 2.0 cm²であった. また、W1 および W3 は高濃度の電解質水溶液相、W2 は低濃度の電解質水溶液相とした. W1、W3 には 1.0 M NaCl aq. (M=mol dm⁻³)を使用 した. 一方、W2 には 1.0–1.0 × 10² mM の NaCl aq.または 1.0 mM NaCl aq.に様々な濃 度の PSS を溶かした水溶液を使用した. 両端の電極に 400 s ずつ階段状に電圧を印加 し、それぞれ最後の 1 s の電流値を代表値とした. 電流値と印加電圧から電流電圧曲 線を作成し、最大出力を求め、電池の出力に及ぼす W2 の組成の影響を検討した.

【結果】図1に RED 出力の W2 の Na⁺濃度依存性を示す. Na⁺濃度が等しいセルの出力を比較した場合, 50 mM および 1.0×10^2 mM では PSS を使用したセルの方が高い

-24-

出力が得られた.低濃度水溶液相中の NaCl 濃度の増加は 伝導性の向上をもたらすが,同時に起電力の低下を引き 起こす. NaCl 濃度が増加するにつれて出力に対する後者 の影響が増すため,NaCl のみを含むセルでは Na⁺の濃度 が 50 mM に至るまでは出力は増加したが,50 mM と 1.0 × 10² mM では出力に違いがみられなかった.一方,PSS を含む水溶液を使用したセルでは,W2 の Na⁺の濃度が 50 mM を超えてもセルの出力は向上した.これは,W2 の Cl⁻ の濃度が維持されることで,起電力の低下が軽減され,出 力に対する伝導度の上昇の効果が支配的であり続けたか らだと考えられる.



図 1. W2 中の Na⁺濃度 (C_{Na})の違 いによる最大出力 Pの変化. (\bigcirc) NaCl のみ. (\triangle) 1.0 mM NaCl aq.に PSS を溶解.

G15 液晶相/液相相転移を示すビオロゲン化合物の熱物性と電気化学応答の解析

(長崎大院工) 〇田川 隆成・田原 弘宣・相樂 隆正

【緒言】ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(TFSI)を対アニオンにもつアル キルビオロゲンは、ハロゲン化物イオンなどを対アニオンにもつビオロゲンより低い 融点をもち、100℃以下で液相や液晶相を取りうる。ビオロゲンの側鎖アルキル基の 長さを調節することで固相/液晶相、固相/液相、あるいは液晶相/液相の相転移温度を 制御することが可能である。これまでに無希釈ビオロゲンについて、我々は液相や液 晶相の電気化学測定を推進してきたが、液晶相/液相相転移に基づいた電気化学物性 のスイッチングを対象にした検討は世界的にも例がない。そのため本研究では、室温 ~60℃の範囲に液晶相/液相相転移温度を有するビオロゲンを合成し、熱物性と電気化 学物性との対応及び酸化還元のダイナミクスについて議論を行う。

【実験】対象とするビオロゲン [C₅VC₇][TFSI]₂(図 1)の熱物性をミクロ融点 測定器、示差走査熱量分析(DSC)で評価した。 Au マイクロ電極($d=10 \mu m$)を作用極電位は対極 を対極とした 2 極構成で、作用極電位は対極 に対して制御し CV 測定した。全ての電気化 学測定は無希釈[C₅VC₇][TFSI]₂を用いて温度制御下で行った。



移温度と多少の差異はある ものの、CV は液相における 波形 (図 2(a))から液晶相に 特徴づけられる波形 (図 2(b))に顕に変化した。熱物性 の詳細やイオン伝導度の結 果は講演で示す。







図 1. ビオロゲン型イオン液晶[CsVC7][TFSI]2の 構造.

-25-

G16 塩化カリウム共存下の陽極酸化によって多孔質 化した金電極を足場とするビリルビンオキシダ ーゼの直接電子移動型酵素電極反応

(京大院農) 〇宮田雅弘・北隅優希・白井 理・加納健司

【緒言】酵素電極反応は酸化還元酵素反応と電極反応の共役反応であり,酵素と電極間で直接電子授受を行う場合を直接電子移動(DET)型の酵素電極反応とよぶ.DET型反応には電極上に吸着した酵素の配向が重要であり,酵素と電極間の電子授受に有利な配向で吸着した有効酵素量が増加する多孔質電極は,DET型反応において優れた足場である.金電極を陽極酸化して作製した多孔質金電極(PG)は,酸素の4電子還元反応を触媒するビリルビンオキシダーゼ(BOD)のDET型反応に有用であり⁽¹⁾,陽極酸化時の電解時間によってPGの表面積を簡便に制御できる.本研究では,様々な表面積のPGにBODを固定化して酵素機能電極を作製し,多孔質電極における酵素電極反応の解析法について検討を行った.

【方法】0.5 M KCl を含むリン酸緩衝液中で,金電極 に 1.19 V vs. Ag/AgCl/KCl(sat.)の電位を印加し, PG を 作製した.この電極に BOD を修飾し,酵素機能電極 を作製した.電極表面積は,充電電流から見積もった. 電極特性は,4000 rpm, 25 °C, 10 mV s⁻¹の条件下にお ける回転電極法により評価した.

【結果】pH7の緩衝液中における電流-電圧曲線を図 1 に示す. 250 mV より負電位で定常限界電流が観察 された. この電流は, Levich 式で予想される酸素還元 電流密度($j_{mt} = -8.4 \text{ mA cm}^2$)の5%程度であることか ら,酵素反応に支配されていると考えられる. 0V における定常限界電流密度(j_{im})を,平板電極に対す る PG の表面積の比(A/A_0)についてプロットしたも のを図2に示す. pH7の条件において, $A/A_0 \le 50$ では j_{im} は A/A_0 に比例して増加したが, $A/A_0 \ge 50$ では j_{im} は j_{mt} の70%程度の値で頭打ちとなった. 一方, BODの活性を下げた pH9の条件では, $A/A_0 = 100$ 程 度まで A/A_0 の増大に応じて j_{im} が増大した. よって, 電流密度の頭打ちの原因は,酵素の侵入が制限され ているためではなく,多孔質構造内部の酸素供給が 制限されているためであると考えられる.

(1) M. Miyata, et al, *Electrochemistry*, 2020, **88**, 444–446.



図 1. BOD を修飾した多孔質金電極 による電流-電圧曲線. 実線は酸素飽 和雰囲気下, 点線はアルゴン飽和雰 囲気下で記録.



図 2. 触媒電流密度の電極表面積依存 性. 縦軸は0Vにおける定常限界電流 密度,横軸は平板電極に対する PG の 表面積の比を指す.丸と四角はそれぞ れ, pH7とpH9での測定結果.

-26-

G17 リン脂質吸着液液界面における ミトキサントロンの分光電気化学解析

(金沢大院自然) ○真下 隆 都 ・西山 嘉男 ・永谷 広 久

【緒言】二種の混ざり合わない電解質溶液の境界領域は、生体膜表面の単純なモデル と考えられ薬物動態の研究に利用されている。アントラキノン系抗がん剤であるミト キサントロン(MTX)は、細胞内への膜透過後に DNA 合成を阻害することが知られ ている。しかし、MTX の詳細な膜透過反応機構は解明されていない。本研究では、リ ン脂質の 1,2-dimylistoyl-sn-glycelo-3-phosphocholine (DMPC)を吸着させた生体膜模倣 液液界面における MTX の膜透過反応機構を分光電気化学的に解析した。

【実験】四電極式ポテンショスタットを用いて MTX を含む水相と 1,2-dichloroethane (DCE)相のガルバニ電位差($\Delta_{o}^{w}\phi$)を制御した。電位変調蛍光(PMF)分光法¹で は、励起光(cw laser, 660 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複素解析した。偏光変調全内部反射蛍光(PM-TIRF)分光 法²では、液晶位相子で励起光の偏光を p から s に 13 Hz で変調し、界面に吸着配向 した化学種を選択的に測定した。

【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(CV)では複数の MTX 化学種のイオン移動が観測された。各イオン種の中点電位($\Delta_{o}^{w}\phi_{1/2}$)の pH 依存 性からイオンパーティションダイアグラムを構築し、HMTX⁺と H₂MTX²⁺の移動電位 を、 $\Delta_{o}^{w}\phi_{HMTX^{+}}^{r}$ = 0.23 V および $\Delta_{o}^{w}\phi_{H_{2}MTX^{2+}}^{r}$ = 0.30 V と決定した。pH 7.4 における PMF 応 答では、HMTX⁺の水相からの吸着を伴ったイオン移動応答(実数成分: $\Delta F_{re} > 0$, 虚数 成分: $\Delta F_{im} < 0$)が観測され、DMPC 吸着界面ではイオン移動電位よりも負電位領域で 応答が増大し、DMPC との相互作用による強い吸着が示された。一方で、0.3 V より 正電位側で生じる有機相側の吸着応答($\Delta F_{re} < 0$, $\Delta F_{im} > 0$)は、DMPC の共存によって

消失した(Fig. 1(a))。がん細胞周辺環 境に近い pH 5.4 付近の PMF 応答では、 H₂MTX²⁺の移動応答および界面の両側 における明瞭な吸着応答が観測され た。pH 7.4 および pH 5.4 付近の PM-TIRF 解析では界面に対して水平に近 い配向が示唆された。また、0.30 V < $\Delta_o^w \phi$ における PM-TIRF スペクトルは、 HMTX⁺、H₂MTX²⁺共に MTX 濃度の増 加および DMPC の共存によって長波 長シフトを示し、界面における J 会合 体の形成が確認された(Fig. 1(b))。



Fig. 1. (a) PMF responses and (b) PM-TIRF spectra of $HMTX^+$ at the water|DCE interface in the presence and absence of DMPC (pH 7.4). (b: lower panel) Fluorescence spectra of $HMTX^+$ in solutions.

[1] J. Phys. Chem. B, 2001, 105, 9463. [2] J. Phys. Chem. C, 2016, 120, 7248.

-27-

G18 イオン液体中の電析過程に対する 電気二重層効果の電気化学 SPR による解析

(京大院工) 〇江澤健太・西 直哉・作花哲夫

イオン液体 (IL) は広い温度領域で液体であり、広範囲の電位窓を持つため、金属 負極二次電池やめっきの電解液などの応用が期待される。このために IL 中での電析 過程を in-situ で調べることが望ましい。我々は IL 中の金電極上への Li¹および Cu²の 電析過程を in-situ で追跡するために電気化学表面プラズモン共鳴法 (ESPR) を用い、 電析膜の膜厚変化や作用極である金電極の表面ラフネス変化を in-situ で鋭敏に追跡 できることを見出した。IL 中の電析に関する先行研究の一つとして、Co 電析におい て IL に thiourea (TU) を加えると、活性化過電圧が減少し、電析膜表面が平滑化した というものがある³。そこで添加剤の有無によって制御される Co 電析過程を ESPR に よって in-situ 分析した。

IL の構成カチオンには 1-butyl-3-methylimidazolium (C4mim⁺)、構成アニオンには bis(trifluromethanesulfonyl)amide (TFSA⁻)を用いた。C4mimTFSA に Co(TFSA)₂を5 mM になるように加えた。添加剤として TU も加えた場合には、TU を 1.25, 5, 20 mM になるようにそれがれた。ESPR 測定では金薄膜 (膜厚 50 nm)を蒸着させたガラス基 板を作用極、Pt 線を対極、Ag/AgCl 線を擬似参照電極に用いた。セル内を Ar ガスで 満たし、測定は Ar 雰囲気下で行った。CV による電位掃引と同時に、プリズムを通じ て金薄膜に入射した波長 670 nm のレーザー光の SPR 共鳴角の変化量 ($\Delta\theta$)を測定した。掃引速度は 50 mV/s とした。掃引終了から次の掃引開始の間は掃引開始電位で 2000 s 保持し、掃引を繰り返した。

Fig. 1 に Co を含む IL (TU 無添加) を用いた 際の ESPR 結果を示す。CV (Fig. 1a) には Co の析出と溶解に対応する電流ピークが現れ た。SPR 曲線 (Fig. 1b) には電気二重層構造の 組成変化に起因する $\Delta \theta$ シフト⁴に加えて、Co 析出/溶解に伴うΔθの正/負シフトが見られた。 これは Co 金属の析出・溶解により金表面近傍 の屈折率が変化したためと考えられる。繰り 返しの電位掃引に伴って CV と SPR 曲線はほ とんど変化しなかった。これは Coの電析によ って金表面ラフネスが変化しなかったためと 考えられる。ESPR 測定前後の金表面を ex-situ AFM で観察したところ、画像データから定量 評価した二乗平均平方根ラフネスはほとんど 変化がなかった。これは Li¹や Cu²の結果と は対照的であった。Li (Cu)の析出・溶解を繰 り返した際には、析出に伴う $\Delta \theta$ 変化量が cvcle 毎に増加(減少)した。これは電析過程で金と 合金化する程度が異なるためと考えた。



Fig. 1. (a) CVs and (b) ESPR curves at the Au electrode in C_4 mimTFSA containing 5 mM $Co(TFSA)_2$.

TU を添加したことで Co 析出の活性化過電圧が減少したことを確認した。TU 添加 により Co 析出量は減少したが、Co 析出に伴う $\Delta \theta$ 増加量は大きくなった。発表当日 は TU 添加の有無による ESPR 結果の違いについて詳細に報告する予定である。

参考文献

山澤隆史 et al., 第78 回分析化学討論会 (2018) Y1030. (2) K. Ezawa et al., J. Electroanal. Chem. 877 (2020) 114611.
 (3) R. Fukui et al., Electrochim. Acta 56 (2011) 1190-1196. (4) S. Zhang et al., J. Chem. Phys., 153 (2020) 044707.

-28-

G19 流動スズ粉末電極を用いるボルタ電位差 測定

(信州大理) 〇砂川 泉月・坂巻 麻理子・巽 広輔

【緒言】ボルタ電位差測定とは、空気の層を挟んだセルを用いるポテンショメトリー であり、二つの電極の仕事関数の差が得られる。片側を半電池としたときは、その仕 事関数から単独イオンの溶媒和の実ポテンシャルが決定できる。この実ポテンシャル 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。従来は、垂直な 細いガラス管の内壁に溶液を流し、その中心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。当研究室ではこれま で、グラファイト粉末および銀粉末を水銀電極の代わりに用いて水溶液中の塩化物イ オンの実ポテンシャルの測定を行ってきた。その結果、得られた塩化物イオンの実ポ テンシャルは、銀粉末電極のとき水銀電極での文献値に近い値が得られたが、グラフ ァイト粉末電極のときは水銀電極での文献値より 20 kJ mol⁻¹ほど正の値が得られた。 そこで本研究では、これらの結果の正しさを検証するため、第4の電極としてスズ粉 末を用いて同様の測定を試みた。

【実験】粒径 150 μm 以下の球形スズ粉末を用いて、以下のセルのセル電位を測定した。測定はファラデーケージ内で行い、高入力インピーダンス(200 TΩ)のエレクトロ メーターを用いた。

Ag | AgCl | x M KCl (aq) | air | Sn

KCl 水溶液をガラス管の内壁に沿うように一定の流速で流し、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ホッパーの孔径 2 mm の先端からガラス管 の中心にスズ粉末を流下させた。測定に用いたスズ粉末は蒸留水で洗浄後、乾燥させ て再利用した。

【結果】予備的検討として、各種金属粉末の電気伝導率を加圧しない条件下で測定したところ、銀粉末とスズ粉末だけが良好な電気伝導性を示し、他の金属粉末では抵抗が大きかった。スズ粉末は、ボルタ電位差測定において比較的再現性のよい結果を与え、また洗浄・乾燥して再利用した際も電位に大きな変動は見られなかった。塩化物イオンの実ポテンシャルを求めるためにはスズ粉末の仕事関数を見積もらなければならないが、これについては大気中光電子分光法で現在検討中である。

-29-

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

G20 難溶性銀塩析出のストリッピングボルタ ンメトリーを用いたヒ素亚価・V価の定量

(京都工繊大院工芸科学)〇佐々木佐和,大西彩由佳,吉田裕美,前田耕治

【緒言】世界各地で、地下水中に含まれるヒ素による慢性ヒ素中毒が問題になっている。ヒ素は価数によって毒性が大きく異なるため、価数別の定量が必要とされ、現在では、原子吸光光度法や HPLC-ICP-MS を用いて定量されている。しかし、これらの装置は高価でかつ携帯できないため、その場分析や連続モニタリングには、簡便かつ携行性の高い電気化学分析法が有効である。ヒ素の電気化学分析法としては、0 価のヒ素への還元を利用したストリッピングボルタンメトリーが報告されているが[1]、電極の修飾やヒ素V価のⅢ価への前処理が必要である。本研究では、Ag 電極表面でのヒ素Ⅲ価とV価の銀塩析出・溶出反応のストリッピングボルタンメトリーを用いることにより、溶液中のヒ素Ⅲ価・V価の定量法の開発を試みた。

【実験】支持塩として過塩素酸ナトリウム、緩衝液としてホウ酸ナトリウム (pH 9.4) を含む水溶液中に、亜ヒ酸あるいはヒ酸水素二ナトリウムを加えて、それぞれヒ素III 価、V価の試料溶液とした。作用電極として Ag ディスク電極 (φ3 mm) 、参照電極と して Ag/AgCl 電極、対極として Pt 線を用いて、掃引速度 5 mV s⁻¹で、攪拌を行わず にストリッピングボルタンメトリーを行った。Ag ディスク電極に電解電位を 1 min 印加し、銀塩を電極表面に酸化析出させた後、支持塩溶液中で還元方向に電位掃引し、 溶出反応の電位-電流曲線を得た。ピーク電流の面積 (電気量) から検量線を作成し、 定量可能性を検討した。

【結果】ストリッピングの電 解電位はIII価では 0.25 V、V価 では 0.32 V とした。掃引速度 を速くすると溶出のピーク電 流は大きくなったが、他の電 位で異なるピークが出現した ため、5 mV s⁻¹を最適とした。



図1にⅢ価・V価単独試料の検量線を示す。Ⅲ価では100 µM-1000 µMの範囲で、 V価では100 µM-1000 µMの範囲で検量線の直線性が確認された。現在、Ⅲ価とV 価の混合試料における分別定量の可能性を検討中である。また、ストリッピング時に 攪拌を行うことで定量下限を下げることも検討している。

[1] Kingkan P., Sudkate C., Issarapong J., Siriwan N., Weena S., Orawon C., Microchimica Acta 185:324 (2018)

-30-

G21 イオン液体|油界面における電気化学の開拓と 卑金属の還元析出反応場としての利用

(京大院工) 〇黒山遥平・西 直哉・作花哲夫

【緒言】イオン液体 (IL) は常温で液体の塩で、不揮発性・イオン伝導性など、水 (W) や 有機溶媒 (O) とは異なる特長を持つ。

非混和な二液間界面は電気化学反応場として利用できる¹⁻⁶。例えば W|O 界面での還元 反応による金属ナノ構造の作製の報告例がある^{1.2}。我々は O でなく IL を用いた IL|W 界 面において貴金属 (Au³, Ag⁴, Pt⁵, Pd⁶)の樹枝状ナノファイバーなどのナノ構造を作製し た。本研究は水を含まず、卑金属ナノ構造の還元析出への利用が期待できる IL|O 界面に 着目した。IL|O 界面における電気化学は 150 mV の電位窓 (PW)を得たという一例のみ⁷ で、IL|O 界面を電気化学反応場として利用した例はなく、界面電気化学における未開拓 分野である。本研究では IL|O 界面における電気化学系を構築し、IL|O 界面において亜鉛 (Zn)を還元析出し、基板フリー・テンプレートフリーな条件で卑金属ナノ構造を作製し た。

【実験】IL として 1-(3-hydroxypropyl)-3-methylimidazolium chloride (C_{30H}mimCl) を用いた。 IL|O 界面のサイクリックボルタンメトリー (CV) では、O として 1.6-ジクロロヘキサン (DCH) を用いた。IL|O 界面における Zn 還元では、IL に金属前駆体の ZnCl₂ (IL に対し て 1/3 の物質量)を加え、溶存種を ZnCl₄²⁻とした。O にはトルエンを用い、還元剤として diisobutylaluminium hydride (ⁱBu₂AlH)を1 M 加えた。窒素雰囲気下で IL (1.3 g) とO (2.5 mL) の二相系を1 日静置した。IL|O 界面で得られた析出物を走査型電子顕微鏡 (SEM) と エネルギー分散型 X 線分析 (EDX) で分析した。

【結果】CV により、C_{30H}mimCl |DCH 界面において 150 mV の PW が得られ、電気化学的に分極可能であることを確認した。Zn 還元では IL|O 界面の形成直後から IL|O 界面から気体が発生した。1 日後、IL|O 界面に灰色の析 出物がみられた。析出物の SEM 画像を Fig. 1 に示した。 EDX より金属 Zn と確認した。析出物は直径が 200 nm、長さが 1~3 µm の一次元構造の集合体であった。

界面での還元析出は2つのイオン移動 (IT) と電子移動 (ET) のカップリングにより進行したと考えられる。



Fig. 1. 析出した Zn の SEM 画像.

ET : $ZnCl_4^{2-}(IL) + 2^{i}Bu_2AlH(O) \rightarrow Zn + 4Cl^{-}(IL) + 2^{i}Bu_2Al^{+}(O) + H_2\uparrow$

IT1 : $ZnCl_4^{2-}$ (IL) $\rightarrow ZnCl_4^{2-}$ (O)

IT2 : ${}^{i}Bu_{2}Al^{+}(O) \rightarrow {}^{i}Bu_{2}Al^{+}(IL)$

IL|O 界面から発生した気体はⁱBu₂AlH の酸化により生じた H₂だと考えられる。また、IL|O 界面で ET が起こる際、二相の電荷バランスを保つために同時に上式の 2 つの IT のどち らかあるいは両方が起こり、反応が進行したと考察した。

【参考文献】(1) Y. Cheng and D. J. Schiffrin, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 92 (1996) 3685. (2) R. A. W. Dryfe et al., *Chem. Rec.*, 14 (2014) 1013. (3) N. Nishi et al., *Chem. Commun.*, 51 (2015) 13638. (4) Y. Zhang et al., *Colloids Surf. A*, 597 (2020) 124747. (5) Y. Zhang et al., *Electrochim. Acta*, 208 (2018) 886. (6) Y. Zhang et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 11 (2019) 23731. (7) N. E. A. Cousens et al., *Electrochem. Commun.*, 31 (2013) 63.

G22

好熱菌由来マルチ銅酵素における 温度依存型構造変化と電気化学的挙動

(佐賀大院理工¹・福井大院工²) ☆かおしの きとむらたけのり すえしんいちろう たかむらえいいちろう とみながまさと ○中尾紫乃¹・里村武範²・末信一郎²・高村映一郎²・冨永昌人¹

【緒言】アーキア(Pyrobaculum aerophilum) 由来の耐 熱性(80℃)に優れたマルチ銅酵素(アーキア MCO) は、触媒酸素還元能を有する[1]。この酵素は構造が安 定なため、長時間稼働可能な酵素燃料電池のカソード 触媒としての活用が期待できる。一方で、アーキア MCO はその構造安定性のために、室温での活性が極 めて低かった。我々は、単層カーボンナノチューブ (SWCNT)上に固定化したアーキア MCO は、高い電 気化学的活性を示したことを見出した。本研究では、 SWCNT に修飾した MCO の電気化学的挙動の温度依 存性を検討した。

【実験】アーキア MCO は大腸菌 (*BL21-Codon* Plus(DE3) -RILP) 中で発現させて抽出・精製した。 SWCNT は CVD 法を用いて金ワイヤー上に合成し た。SWCNT 電極にアーキア MCO を 8 ℃で修飾した (MCO(8)-SWCNT) 電極と 50 ℃で修飾した(MCO(8)-SWCNT) 電極を作製した。測定溶液には 15 ~ 75 ℃の Britton & Robinson (B&R) 緩衝溶液 (pH 5) を用い た。この電極の酸素触媒還元反応の検討にはサイク リックボルタンメトリー (CV) を用いた。

【結果・考察】MCO(8)-SWCNT 電極は、至適温度の 80 ℃よりも低い 50 ℃で、最大触媒電流値を示した (Fig. 1)。また、各温度における酸素還元開始電位 をプロットしたところ、43 (±5) ℃を境に biphasic な挙動が見られた (Fig. 2)。さらに、アーキア MCO の紫外可視吸収スペクトルからも、CV 結果と同じよ うに 43 (±5) ℃を境に biphasic な挙動が見られた。 このことより、MCO は約 43 ℃を境にして、低温型 と高温型の 2 つの構造をスイッチすると考えた。高 温型構造で修飾した MCO(50)-SWCNT 電極の 50 ℃ での CV 結果は、低温型構造で修飾した MCO(8)-SWCNT 電極よりも大きな触媒還元電流値を観測し た (Fig. 3)。これは、修飾温度に依存した構造を保 って SWCNT に固定化されたためと考えられた。

【参考文献】

[1] H. Sakuraba, et al., Acta Cryst., 2011, F67, 735.



Fig. 1 Voltammograms at MCO(8)-SWCNT electrodes in B&R buffer (pH 5) in the presence of O_2 or Ar (BG). Scan rate: 10 mVs⁻¹.



Fig. 2 Plots of the onset potential and absorbance of 5 μ M MCO solution at 605 nm as a function of temperature.



Fig. 3 Voltammograms at MCO(8)and MCO(50)-SWCNT electrodes in B&R buffer (pH 5) at 50 °C in the presence of O_2 or Ar (BG). Scan rate: 10 mVs⁻¹.

G23 カルバゾールとビオロゲンによる CT 相互 作用を示すレドックスイオン液体の合成 と電気化学物性の解析

(長崎大院工) 〇田中 雄大・田原 弘宣・相樂 隆正

【緒言】ビオロゲン型イオン液体は電子アクセプター性を持つレドックスイオン液体 (RAILs)である。ここに適当な電子ドナーを加えることで、ビオロゲンとの間で電荷移 動(CT)相互作用を示すイオン液体を作ることができる。溶媒で希釈していない RAILs の物性が CT 相互作用によってどのように変わるのか興味がもたれる。本研究では、 電子ドナーであるカルバゾールとビオロゲン型イオン液体を混合した CT イオン液体 の電気化学物性について調査した。

【実験】図1の3種類のカルバゾール CzC₂、 CzC₆、[CzC₄ImC₁][TFSI] をビオロゲン型 RAIL [C₄VC₇][TFSI]₂ とアセトニトリル(ACN)溶液と して等モル混合後にエバポレーションするこ とで、カルバゾールと CT 相互作用を示すビオ ロゲン型 RAILs(それぞれ CTIL(CzC₂)、 CTIL(CzC₆)、CTIL(CzC₄ImC₁)と表記)が準備で きた。イオン伝導度は交流インピーダンスに よって評価した。酸化還元特性は、Au マイクロ 電極(*d*=10 µm)を用いた CV によって評価した。

【結果】出発原料である[C4VC₇][TFSI]₂は無色、 カルバゾール誘導体は白色固体もしくは淡黄色 液体である。等モルで混合した ACN 溶液の段 階で褐色となり、ACN の除去後も褐色を維持し た。この着色はいずれの系でもカルバゾール -ビオロゲン間での CT 相互作用が発現したこと を強く示唆する。また、CTIL(CzC₂)は室温では 固体であったが、40 $^{\circ}$ 程度で溶融した。 CTIL(CzC₆)と CTIL(CzC₄ImC₁)は室温で液体で あり、冷蔵庫で数日保管しても凝固しなかった。



図 1. カルバゾール誘導体とビオロゲン型イ オン液体の構造.





CTIL(CzC₆)と CTIL(CzC₄ImC₁)のイオン伝導度は図 2 のようにほぼ同じ値と温度依存性の傾向を示した。講演では、それぞれの CTIL についてイオン伝導性や CV 応答の相違、酸化還元応答の可逆性などについて発表する。

-33-

G24 薬剤の膜透過のインシリコ予測

(神戸大院理) ○永井 友理, 吉田 絵里奈, 大堺 利行

【緒言】腸管における薬剤の膜透過性の予測 は創薬において重要なプロセスである。当研 究室では薬剤の膜透過性の研究として、油水 界面での各種薬剤の標準イオン移動電位 $(\Delta_0^w \phi^\circ)$ をイオン移動ボルタンメトリー(ITV) を用いて決定した[1]。一方、 $\Delta_0^w \phi^\circ$ はイオンの 溶媒間移行ギブズエネルギー($\Delta G_{tr}^{\circ, W \to 0}$)と



 $\Delta_{0}^{W}\phi^{\circ} = \Delta G_{tr}^{\circ,W\to 0}/zF$ のように関係づけられるが、非ボルン型溶媒和モデルを用いて精度よく見積もることができる。また、当研究室では薬剤の人工膜透過性試験 PAMPA (Parallel Artificial Membrane Permeation Assay)のデジタルシミュレーション法を開発 し、薬剤の透過係数(log *P*_{PAMPA})の pH 依存性から膜分配係数(log *K*_{D,M})を決定できるこ とを示した[2]。そして、カチオン性薬剤の $\Delta_{0}^{W}\phi^{\circ}$ とlog *K*_{D,M}の間には直線自由エネルギ ー関係(LFER)があることを明らかにした[3]。本研究では、いくつかの新たなカチオン 性およびアニオン性薬剤の $\Delta_{0}^{W}\phi^{\circ}$ を ITV 測定によらず非ボルン型溶媒和モデルによっ て理論的に見積もり、LFER により求めたlog *K*_{D,M}からlog *P*_{PAMPA}を"in silico"予測で きるかどうかを検証した。

【実験と計算】各種カチオン性およびアニオン性薬剤について,既報[3]の方法に準じ て PAMPA の測定を行った。96 ウェルのフィルタープレートに 2%(w/v)の L-αphosphatidylcholine のドデカン溶液を用いて人工膜を作成した。フィルター下部のド ナー溶液から上部のアクセプター溶液への薬剤の移動を吸光度測定によりモニター した。この際,ドナー/アクセプター溶液の pH を変化させ, log *P*_{PAMPA}の pH 依存性 からlog *K*_{D,M}をデジタルシミュレーション法を用いて見積もった。

DFT 計算(B3LYP/6-311++G(2d,p))により、薬剤イオンの部分原子電荷を求め、こ れより薬剤イオン表面の局所電場を計算した。これと別途評価した回帰式を用いて $\Delta G_{tr}^{\circ,W \to 0}$ を計算し、 $\Delta_{0}^{W} \phi^{\circ}$ を求めた。この値とLFERの関係式よりlog $K_{D,M}$ を予測した。

【結果と考察】今回新たに検討したカチオン性薬剤,アニオン性薬剤ともに,以上述 べた計算により予測したlog K_{D,M}の理論値と PAMPA による実験値は比較的良い一致 を示した。この結果は,薬剤の膜透過性の完全な "in silico"予測の可能性を示唆する ものと思われる。

[1] M. Nakamura, T. Osakai, J. Electroanal. Chem. 779 (2016) 55. [2] M. Nakamura, T. Osakai, Eur. J. Pharm. Sci. 91 (2016) 154. [3] Y. Fujii, E. Yoshida, T. Osakai, Bull. Chem. Soc. Jpn. 91 (2018) 1618.

-34-

G25 バンド型電極の擬似定常性を利用し た新規二酵素共役型バイオセンサの 構築

(京大院農) 〇吉川 達偲・北隅 優希・白井 理・加納 健司

【緒言】電気化学バイオセンサは酵素電極反応に基づき、対象物質の濃度に比例した応答電流を与えるデバイスであり、メディエータを利用した共役系が広く用いられている。生体内には多様なNAD⁺依存型脱水素酵素が存在するが、NAD⁺に対する基質特異性が高くNAD⁺の電極反応が遅いため、その酵素のみを用いたバイオセンサの構築は困難である。本研究ではジアホラーゼによる酵素 電極反応とNAD⁺依存型脱水素酵素の酵素反応のNAD⁺による共役系の反応速度向上を追求し、基質供給が律速過程となるバイオセンサの構築を目指した。 電気化学センサは時間に依存しない定常応答を与えることが望ましいが、ディスク型の微小電極は電極近傍における電流密度が大きすぎるため、二酵素共役系での基質供給律速は実現できなかった。そこで、本研究ではバンド電極に着目し、バンド電極の擬似定常性と二酵素共役反応を組み合わせた、電気化学バイオセンサの構築を目指した。

【実験】厚さ500µm、幅1cmのカーボン板をエポキシ樹脂に埋め込み、断面 を切出すことで、バンド電極を作製した。測定は、0.025 mMのジアホラーゼ、 0.025 mMのNAD⁺依存型グルコース脱水素酵素、0.03 mMのNAD⁺、および0.2 mMの*p*-アミノフェノールを含む pH7の100 mM リン酸緩衝液中25℃で行

い、印加電位は 0.3 V vs.

Ag|AgCl|sat.KCl とした。

【結果】図1に本センサのグルコース に対する応答を示す。電流は静止溶液 中でグルコース添加後90秒程度で安 定した。その電流値はグルコース濃度 に比例し、直線領域は0から2mM程 度であった。センサの感度が基質の拡 散電流から予測される値と一致した ことから、本センサの応答は基質の拡 散律速に由来する擬似定常電流によ るものと考えられる。



図 1 作製したバンド電極のグルコースに 対する応答 矢印はグルコース添加のタイミングを示す。

-35-

G26 ピリジニウムとビピリジニウムから なるマルチカラーエレクトロクロ ミックイオン液体の着色特性評価

(長崎大院工) 〇首土 莞大・浦中 宗聖・田原 弘宣・福樂 隆正・村上 裕人 【緒言】ビリジニウムやビピリジニウムはエレクトロクロミズム(EC)を示すカチオン である。適当な長さのアルキル基とビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドなど の嵩高い対アニオンの組み合わせによって、エレクトロクロミックイオン液体(ECILs) を実現できる。イオン液体としての設計の自由度を生かし、2 種類以上の ECILs を混 合してできた ECIL は、電位制御によって様々な色を呈するマルチカラーECIL として 働くことが期待される。本研究では、ピリジニウムとビピリジニウム(ビオロゲン)か らなる ECIL を合成し、EC 特性について調べた。



図1. 用いた化合物の構造.

【実験】図1に示す2種類のECILs ([C4VC7][TFSI]2及び[Cnbpy][TFSI] (n = 10, 11))と、 EC 反応(還元)を補償するためのフェロセンベースイオン液体([FcC6ImC1][TFSI])を適 当な比率で混合し、EC 反応が可逆的に動作する ECIL を調製した。2枚の ITO で ECIL を挟んだ対称セルで EC デバイスを構成し、透過吸収スペクトルと CV やクロノアン ペロメトリーを組み合わせた分光電気化学測定で EC デバイスの動作を確認した。

【結果】図 2 には、[C11bpy][TFSI]: [C4VC7][TFSI]2: [FcC6ImC1][TFSI] = 1: 6:7 (モル比)の組成を持つ ECIL を用 いた EC デバイスの透過吸収スペクト ル変化の印加電圧依存性を示した。0.7 ~1.1 V では、C4VC7の還元体に帰属さ れるバンド(606 nm や 561 nm)が、さら に電圧を上げていくと、C11bpyの還元 体に帰属される 538 nm のバンドが見 られ、電圧によって色調を制御可能な ECIL を作ることが出来た。





G27 金電極上におけるマルチ銅酵素の吸着と耐電場性

(佐賀大理工¹·福井大院工²)

たまいしほ なかおしの たかむらえいいちろう すえしんいちろう さとむらたけのり とみながまさと
○玉井志歩1・中尾紫乃1・高村映一郎2・末信一朗2・里村武範2・冨永昌人1

【緒言】マルチ銅酵素(MCO)は酸素触媒還元能を有するこ とが多く、特にアーキア(Pyrobaculum aerophilum)由来のマ ルチ銅酵素(アーキア MCO)は耐熱性(80)でもある[1]。 カーボン電極上に吸着したこれらの酵素の研究例は多いが、 金電極上でのそれは限られている。そこで本研究では、金電 極上に吸着したラッカーゼとアーキア MCO の電気化学的挙 動を検討した。

【実験】 アーキア MCO は大腸菌 (*BL21-Codon* Plus (DE3) — RILP) 中で発現させて抽出・精製した。*Trametes sp* 由来ラッ カーゼ (Lac) は、天野エンザイム社製のものを精製して用い た。フレームアニールした金ワイヤー (99.999%) を 5 μ M MCO と Lac 溶液に 10 分間浸漬して、MCO 修飾 (MCO-Au) 電極と Lac 修飾 (Lac-Au) 電極を作製した。サイクリックボルタンメ トリー (CV) はアルゴンまたは酸素雰囲気下の 25 °C, 0.1 M 酢 酸緩衝溶液 (pH 5.0) 中で行った。クオーツクリスタルマイ クロバランス (QCM) 測定は 25 °C, 0.1 M 酢酸緩衝溶液 (pH 5.0) 中で行った。

【結果および考察】Ar 雰囲気下の CV 測定では、MCO-Au 電極では0.3 V付近の還元ピークと0.4 V付近の酸化ピークが観測された(Fig. 1a)。酸素存在下では還元ピーク付近から触媒酸素還元電流が観測された。一方で、Lac-Au 電極では Ar 雰囲気下で還元ピークと酸化ピークがそれぞれ 0.2 V 付近と0.4 V付近に観測された(Fig. 1b)。しかし、酸素存在下では還元ピーク付近からの酸素還元電流は観測されず、むしろ未修飾金電極上での還元電流と一致したことから(Fig. 2)、これはLac による還元電流ではないと考えられた。

Ar 雰囲気下で観測された MCO-, Lac-Au 電極の酸化還元ピー ク電流値は電位掃引速度に比例したことから、このピークは酵 素吸着由来であった。反応電子数を n として、CV ピーク電気 量から評価した MCO と Lac の酵素吸着量は、それぞれ 2.1× 10^{-11} /n、0.93× 10^{-11} /n mol cm⁻²であった。QCM の結果から MCO (49 kDa) と Lac (70 kDa) の吸着量は、それぞれ 0.9× 10^{-11} 、 1.0×10^{-11} mol cm⁻²であった。以上の結果から、MCO-Au 電極 と Lac-Au 電極ではそれぞれ n=2 と n=1 と仮定すると CV と QCM の吸着量がほぼ一致することが解った。

【参考文献】[1] H. Sakuraba, et al., Acta Cryst., 2011, F67, 735.



Fig. 1 Voltammograms at MCO-Au (a), Lac-Au (b), and Au electrodes in acetate buffer (pH 5) at 25 . Potential scan rate: 10 mV s^{-1} .



Fig. 2 Voltammograms at MCO-, Lac-Au electrodes and Au in acetate buffer (pH 5) at 25 . Potential scan rate: 10 mV s⁻¹.

G28 フラビン酵素の直接電子移動型酵素電極 反応における白金ナノクラスターの効果 ーグルコース脱水素酵素を例として一

(¹京大院農・²池田糖化工業)

○足立 大宜¹・藤井 昂洸²・本田 通済²・北隅 優希¹・白井 理¹・加納 健司¹

【緒言】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.本反応は、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. Aspergillus terreus 由来のFAD依 存性グルコース脱水素酵素(GDH)は、グルコースに対する高い基質特異性と酸素非 感受性を有しており、市販のMET型血糖値センサに搭載されている.しかし、本酵 素のDET型反応に関する報告は数少ない.GDHのDET型反応が困難な2つの理由 として、①電極表面の有効酵素吸着量が少ないこと、②電極反応部位であるFADと 電極間の距離が長いために界面電子移動速度が遅いことが考えられる.そこで、本研 究では、①表面に酵素程度の大きさの細孔を有する金多孔質電極と、②六塩化白金(IV) 酸を電子受容体としてGDH内のFAD近傍に白金ナノクラスター(PtNC)を生成し たGDH-PtNC複合体を用いることで、GDHのDET型反応を試み、その現象について 考察と解析を行った.

【実験】まず,0.5 M グルコース溶液中で金平板電極に1.8 V vs. Ag|AgCl|sat. KCl の電 位を1時間印加することで金の陽極酸化を行い,金多孔質電極を作製した.次に,グ ルコースと六塩化白金(IV)酸を含む溶液にGDH を加え,室温で1h 反応させるこ とで GDH-PtNC 複合体を作製した.そして,本複合体を修飾した金多孔質電極を作用 極として,25 °C, pH 7.0 の条件で電気化学測定を行った.

【結果】GDH-PtNC 複合体修飾電極は、グルコース存在下で急峻な立ち上がりの酸化 電流を記録した(図1).本電極を8M 尿素溶液に浸して酵素を失活させた後の再測 定では触媒電流が消えたことから、本電流はGDHのDET 型反応を示唆している.得

られた電流電圧曲線を速度論的に解析した結 果,本現象は,電極の多孔質化に伴い,有効酵素 吸着量が上昇するとともに界面電子移動可能な 配向を示す酵素の割合が増大したことと,GDH 内部の PtNC が FAD-電極間の距離を縮小し,界 面電子移動速度が上昇したことに起因すると考 えられる.このように,酵素-PtNC 複合体は,他 のフラビン酵素でも新たに DET 型反応を実現す るためのツールとして大きく期待できる.



図 1 GDH-PtNC 複合体の電流電圧曲線 点線:background 実線:グルコース添加後 破線:尿素処理後

-38-

G29 導電性粉末電極を用いる 塩化物イオンの実ポテンシャル測定

(信州大理) 〇坂巻 麻理子、巽 広輔

【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 ト粉末および銀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。さらに炭素粉末を用いてメタノール、エタノールと水との混合 溶媒中の塩化物イオンの実ポテンシャルを測定した。

【実験】 平均粒径170 μmの球形グラファイト粉末および平均粒径45 μmの銀粉末を用いて、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 | 20mM KClaq| air | graphite or silver powder 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鋼製のホッパーを用 いて、孔径 2 mm の先端から溶液と触れないように炭素または銀粉末を流下させた。 また上記のセルを用いメタノールー水またはエタノールー水混合溶媒に替えて塩化 物イオンの実ポテンシャルを測定した。

【結果】炭素粉末を用いた場合 の水溶液中の塩化物イオンの実 ポテンシャルは-344±3 kJmol⁻¹ となり、銀粉末では-325±1 kJ mol⁻¹となった。一方水銀を用い た文献値[1]では-324 kJ mol⁻¹で あり、炭素のみ離れた値を示し た。この差は電極表面の性質に 由来するものであると考えられ るが、詳細は検討中である。図1 はアルコール-水混合溶媒中の 塩化物イオンの実ポテンシャル を表す。いずれのアルコールで



を表す。いずれのアルコールで も混合比が増すとともに実ポテンシャルが数十kJ mol⁻¹シフトする傾向がみられた。 謙波ではエエレングリューリー 水洞へ溶媒中での測定は用なっいてもまずスス定で

講演ではエチレングリコールー水混合溶媒中での測定結果についても述べる予定である。

-39-

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

G30 プラズマ | 水溶液界面の電気化学

(京大院工) 〇井下壮一郎・作花哲夫・西 直哉

【緒言】大気圧プラズマ(P)と水溶液(W)の反応では、P | W 界面を通してプラズマから 水溶液に電子が移動することで反応が進行すると考えられている。大気圧プラズマと水 溶液中の溶存種との反応を調べたこれまでの研究では、プラズマを形成するために、溶 液を通して高電圧を印加している[1,2]。このような方法ではプラズマを維持しつつ、P | W 界面の界面電位差を制御できない。本研究では、高電圧を印加してプラズマを生成 する回路と電気化学測定用の回路を分離し、P | W 界面の界面電位差を独立に制御した。 界面電位差制御のもとで P | W 界面を横切る電荷移動およびそれに起因する化学反応 を調べることを目的とした。

【実験】実験のセットアップを図1に示す。電気化学測定系のセル図式は、

Pt | プラズマ(P) | 0.5 M KCl aq(W) | AgCl/Ag

である。KCI 溶液は内径 2.5 mm、外径 3.5 mm の円筒形のガラス管に入れており、その 先端で液表面がプラズマと接している。Pt に対する Ag/AgCl の電圧をポテンショスタ ットにより制御した。プラズマを生成するための電源装置の電圧を-1.5 kV に設定し た。このときプラズマを維持するための電圧(接地した陽極に対する陰極の電位)は -500 V 前後であった。He のガス流量は 10 mL/s とした。電気化学測定回路をプラズマ

生成のための回路から独立させるためにポテンショス タットを接地せず、その電源は電池で供給した。ポテン ショスタットで印加した電圧と流れた電流(カレントフ オロワの出力電圧)をテスターで測定した。

【結果】印加電圧と電流の関係を図2に示す。電圧によ らず、正電流が流れた。正電流は電子移動(P→W)による と考えられる。また、より電圧を正にすると、電流が増 加する傾向が見られた。図2の横軸の電圧は他の界面 電位差やプラズマ中の電位差が加わるため、P | W 界 面の界面電位差そのものではない。しかしながら、この 結果から印加電圧に関係なくプラズマから水溶液に電 子が移動していることや、印加電圧によって電子移動 のフラックスを変化できることが分かった。

[1] P. Bruggeman and C.Leys, J. Phys. D 42 (2009) 1.

[2] P. Bruggeman et al., *Plasma Sources Sci. Technol.* 25 (2016) 1.



プラズマ

図2ポテンショスタットで印加し た電圧と電流の関係(同じ条件で 三回測定した○:一回目 △:二 回目 □:三回目)。

F/V

G31 異種元素修飾炭素電極の電解形成とその レドックスフロー電池への応用

(¹埼玉工大工・²埼玉工大院工)○松浦宏昭^{1,2}・島村千尋²・内田幸太¹・菊池 恭平¹

【緒言】太陽光発電等と蓄電池を連動されることで、安定的かつ効率的な自然エネル ギーの活用が期待できる。我々のグループでは、高い安全性や長寿命といった特長を 有するレドックスフロー電池(RFB)に着目し、特に RFBの技術的課題である低エネ ルギー密度の改善に向けた研究を進めてきた。本研究では、RFBの電極として使用さ れるカーボンフェルト表面を電気化学的手法により改質して、塩素原子を含む官能基 群で修飾した新たな電極材料を作製し、その表面解析や電池特性の評価を試みた。

【実験】カーボンフェルト(CF)を体積比が1:1の水-エタノール混合溶液中で1時間超音波処理を行って清浄化した。次に1moldm⁻³の塩化カリウムを含む水溶液中に 清浄化したCFを浸し、+1.5 V(vs. Ag/AgCl)の電位を30分間印加して、溶液中塩化物 イオンの電解に伴って進行する表面改質を行い、塩素原子を含む官能基群を修飾した 電極(Cl-CF)を作製した。Cl-CF 電極について、その表面をXPS にて解析し、加え て RFB 単セルの両極にCl-CF 電極を適用した場合の放電特性について評価した。

【結果】作製した CI-CF 電極について、その表面を XPS で評価した結果、塩素に由 来するスペクトルピーク(CI-2pのピーク)が 200.0 eV 付近に観察された。一方、元 素組成(atom%)については、塩素が 2.4 atom%であった。クロロベンゼンの CI-2p のピークが 200.1 eV、塩化カリウムの CI-2p のピークが 198.5 eV との知見から、今回 観察されたスペクトルピークに由来する塩素は、CF 表面に結合した塩素原子を含む 官能基であると予測された。次に、1.5 mol dm⁻³の 3.5 価バナジウム(3 価と 4 価のバ ナジウムが濃度比 1:1 で存在)を含む希硫酸を使用し、作製した CI-CF 電極を両極に 用いた RFB の単セルを組み立てて、0.5 A で 50 分充電した後の放電特性を評価した。

その結果、放電可能な電流の増大およ び最大出力が約 30%向上しているこ とが明らかとなった。これは、CI-CF 電極表面の含塩素官能基が活性点と なり、バナジウムとの電極反応特性が 向上し、その特性が放電特性の向上に 繋がったと考えている。以上の結果か ら、既存の CF 表面を電気化学的に改 質した CI-CF 電極を活用することで、 RFB の高電流密度化に寄与できる可 能性を見出すことができた。



図 1. RFB の両極の違いによる単セルでの放電 試験結果。(a) 未処理 CF 電極。(b) Cl-CF 電極。

-41-

G32 有機およびフルオラス溶媒 | 水界面での 直鎖カルボン酸イオンの移動反応におけ るフッ素置換の効果

(¹福井県大生物資源・²神戸大院理)

○症をしてい やまがた じゅんべい きかえ ひろき かたの はじめ おおきかい としゅき ○植松宏平1・山形 惇平1・坂江 広基1・片野 肇1・大堺 利行2

当研究室では、2*H*,3*H*-デカフルオロペンタン(DFP)を非水相の溶媒に用いることで、 フルオラス溶媒 | 水(W)界面のイオン移動ボルタンメトリーが可能となること、また 得られる溶媒間移行式量ギブズエネルギー、 ΔG_{u}^{0} (DFP→W)、の 1,2-ジクロロエタン (DCE)、 ΔG_{u}^{0} (DCE→W)、との比較から、イオンの溶媒に対する親和性が、親水性・親 油性・親フルオロカーボン性に大別できることを示してきた¹⁾。イオンの溶媒和に関 する詳細な理解を得るには、イオンの系統的構造変化に伴う ΔG_{u}^{0} の変化を求めること が有用である。本研究では、種々の鎖長(*n*)の直鎖カルボン酸イオン (C_nH_{2n+1}COO⁻, *n* = 7 - 11) およびその高フッ素化イオン (C_nF_{2n+1}COO⁻, *n* = 2 - 8) の ΔG_{u}^{0} (DCE→W)と ΔG_{u}^{0} への効果を検討した。

両界面において,これらのイオンは可逆ないし準可逆波に帰属できるサイクリック ボルタモグラムを与えた。その中点電位より界面ガルバニ電位差基準でのイオン移動 反応の式量電位を決定し、 $\Delta G_{*}^{0}(DCE \rightarrow W)$ および $\Delta G_{*}^{0}(DFP \rightarrow W)$ を見積もった。 $C_nH_{2n+1}COO^-$ における $\Delta G_{*}^{0}(DCE \rightarrow W)$ と $\Delta G_{*}^{0}(DFP \rightarrow W)$ の*n*依存性を図にプロット*a*,*b* で示す。いずれの界面においても、 ΔG_{*}^{0} は*n*の増加につれ直線的に高くなり、回帰直 線の傾きは、それぞれ d{ $\Delta G_{*}^{0}(DCE \rightarrow W)$ }/*dn* = 3.7 kJ mol⁻¹, d{ $\Delta G_{*}^{0}(DFP \rightarrow W)$ }/*dn* = 3.3

kJ mol⁻¹と決定された。これら傾きの差は,-CH₂-単 位骨格の非水相の溶媒中での化学ポテンシャルの 差を反映すると考えられ,-CH₂-は DFP より DCE に対して幾分高い親和性を示すものと解釈できる。

 $C_nF_{2n+1}COO^-$ における $\Delta G_{tr}^{0*}(DCE \rightarrow W)$ と $\Delta G_{tr}^{0*}(DFP \rightarrow W)$ のn依存性をプロットc,dで示す。ここでも 直線的なn依存性がみられ,回帰直線の傾きは d{ $\Delta G_{tr}^{0*}(DCE \rightarrow W)$ }/dn = 4.0 kJ mol⁻¹, d{ $\Delta G_{tr}^{0*}(DFP \rightarrow W)$ }/dn = 5.2 kJ mol⁻¹ と決定できた。よって-CF₂-は, DCE よりも DFP に対し高い親和性を示し,その親 和性の違いは,-CH₂-よりも明瞭に現れることが確 認された。

1) J. Electroanal. Chem., 2017, 796, 82.



図 イオンの溶媒間移行反応式量 ギブズエネルギー, $\Delta G^{0^{\circ}}$,の鎖長, n,依存性。 $(a,b) C_n H_{2n+1} COO^-$, $(c,d) C_n F_{2n+1} COO^-$ 。 $\bullet : DCE | 水界面, \circ : DFP | 水界面.$

-42-

G33 ヘミンの高速ボルタンメトリに現れ る負の静電容量

。
あまきこういち
つまんじんえん
つ青木幸一(電気化学博物館)、谷口颯亮(福井大)、陳 競鳶(福井大)

緒論 DMS0 中のヘミン溶液の電極還元反応の説明には、ヘミンの溶液内拡散律速、吸着反応律速、酸素が関与した触媒反応律速、酸素運搬機構など数多くある。最も単純な電極反応として知られているフェロセンでさえ、電位掃引速度が1 V/s 近くになると、酸化に付随する静電容量電流が負の方向に流れるため、拡散律速電流より小さい電流が測定され、CV のピークも正にシフトする。ヘミンの場合、還元生成した負電荷の中性化により電解質の陽イオンと対を作ると、電気双極子は溶液から電極方向に向く(図1)。この方向は外部電場に方向と同じであるから、外部電場を強めることに

なり、自然現象に反する。一方、電気二重 層容量は、自然の原理通りに電場を弱める 方向に溶媒が配向する。ヘミンは溶媒の配 向と逆なので、二重層容量電流を打ち消す。 本研究では、この度合いを求める。

実験 溶媒は蒸留 DMSO、塩は乾燥した過塩 素酸 4 ブチルアンモニウム、電極は 0.5mm 径長さ 10mm の白金線および 3mm 径 GC を使 用した。

結果 C V の ピーク電位は 0.1 V/s 以上で はシフトし、その度合いは log ν に一次だ った。しかし傾きやピーク電流の ν 依存性 は、BV 式を満たさなかった。我々は FcTMA、 Ru (NH₃)₆, IrCl₆ などの酸化還元種において 類似の現象を見つけ、ピーク電流値は $k\nu^{1/2}$ + $C_{rx}\nu$ の形になった (C_{rx} < 0)。還元種と対イオ ンによる双極子の向きは、溶媒双極子の配 向方向と逆であるため、充電電流が負の値 で観測される。実際、交流測定すると、へ ミンが還元する電位領域では、アドミタン スの実数成分が虚数成分より大きくなり、 負の容量となった。-0.4 V において、白金 および GC 電極共に 200 μ F cm⁻²の負の静電 量を示した。



図1. 還元方向の電場と電気双 極子配向の概念図



図 2.1 Hz における静電容量 C_{Hz} およ び周波数依存定数 λ の直流電位 E_{dc} 依 存性。(A) Pt, (B) GC

-43-

G34 Laviron–Amatore Paradox in Hydrogen Electrochemistry

(University of Pittsburgh) Shigeru Amemiya

A greater understanding of hydrogen evolution reaction (*her*) and hydrogen oxidation reaction (*hor*) is urgently demanded both fundamentally and practically because these electrode reactions play crucial roles in electrochemical energy generation and storage. The renewed interest in these classical reactions is driven toward the development of new electrodes that are similarly reactive but less expensive than platinum, which tops the volcano plot. This challenging task has been addressed by designing and discovering earth-abundant electrocatalytic materials as guided by theory. The mechanism of *her* and *hor*, however, is far more complicated than represented by the forward and reverse directions of half-reaction, respectively, given by

$$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2 \tag{1}$$

where H⁺ represents a proton donor, e.g., hydronium.

Herein, we introduce the Laviron–Amatore paradox (1-3) to advance our fundamental understanding of hydrogen electrochemistry by challenging the century-long paradigm of elementary Volmer, Heyrovsky, and Tafel reactions. This traditional model divides *her* and *hor* (eq 1) into the respective reactions given by

$M + H^+ + e^- \rightleftharpoons M - H$	(2)
$M + H + e \neq M - H$	(2)

$$M - H + H^+ + e^- \rightleftharpoons H_2 + M \tag{3}$$

$$2M - H \rightleftharpoons H_2 + 2M \tag{4}$$

where M is an adsorption site on the electrode surface. We argue that none of these reactions can be concerted elementarily, where the long-distance tunneling of proton and hydrogen is prohibited quantum-mechanically in contrast to long-distance electron tunneling. We propose a new stepwise model as the inclusive alternative based on the Laviron–Amatore paradox not only to reinterpret the successful description of experimental *her* and *hor* kinetics by the phenomenological concerted model but also to gain unprecedented insights into the mechanism of *her* and *hor* as exemplified by resolving current debates on the Tafel analysis and volcano plot based on the controversial concerted model. We urge that the paradox must be recognized and overcome to experimentally distinguish between concerted and stepwise mechanisms, which will be enabled by developing transient nanoelectrochemical methods.

1. S. Amemiya, in *Nanocarbon Electrochemistry*, N. Yang, G. Zhao and J. Foord Editors, p. 1, John Wiley & Sons, New York (2020).

2. N. Kurapati, P. Pathirathna, C. J. Ziegler and S. Amemiya, ChemElectroChem, 6, 5651 (2019).

3. A. Oleinick, I. Svir and C. Amatore, J. Solid State Electrochem. (2020).

-44-

G35 RISM 積分方程式と第一原理計算を結合し たモデルによる微分キャパシタンスの計 算

(1甲南大自然, ²甲南大理工)橋本貴史¹, 鳥居司², 友塚裕太², 〇山本雅博²

【緒言】金属 | 電解質界面の電気二重層に関しては電極表面電荷密度を電位で微分し た微分キャパシタンスが,銀の単結晶表面 | 電解質解明で正確に測定されている。[1] ほぼ特異吸着のないと考えられている過塩素酸ナトリウム水溶液の微分キャパシタ ンスでは,基本的に Gouy-Chapman-Stern(GCS)モデルを再現している。すなわち,ゼ ロ電荷点 pzc 付近で微分キャパシタンスは最小値をとり,その最小値は電解質濃度が 小さいほど減少した。一致しない点もある。GCS モデルでは,pzc から離れた電位で はキャパシタンスが一定になるのに対して,実験結果ではさらにキャパシタンスが減 少して,火山の火口のような形になっている。この原因についてはいくつかのモデル が提案されているが,その詳細は明らかになってない。本研究では,産総研の大谷, 西原らが開発した固体の電子(量子系) | 電気二重層系(静電場) | 電解質溶液の統 計力学モデル(RISM モデル)により,この火山型微分キャパシタンスモデルがどこま で再現できるのかを検証した。

【方法】固体の電子系には QuantumEspresso というオープンソースコードを用い,静 電場(ESM)と電解質溶液に RISM 理論を西原・大谷が組み込んだコードを用いた。計 算の詳しい内容はポーラロ誌で大谷によって紹介されている。[2]

【結果】今回は Al(111)面の 3 層スラブ [NaCl 電解質溶液界面の計算結果について報告 する。種々の電解質濃度で金属表面の電荷を与え,その時の電位分布を計算した。図 1には電位分布の例を,微分キャパシタンスの電解質濃度依存性と実験との比較を図 2に示した。未だに定性的,定量的にも多くの課題があるが,1Mや0.1Mの理論的 に得られたキャパシタンス曲線は,いわゆる火山型となった。



図1 NaCl 5.000 mol dm⁻³におけるポテンシャル分布 図2 Ag(111) [NaClO4 界面での実験との比較

【参考文献】 [1] G. Valette, J. Electroanal. Chem. 122, 285-297 (1981), 138, 37-54 (1982), 269, 191-203 (1989) [2] 大谷実, Review of Polarography, 64, 79-89 (2018)

-45-

G36 ペリレンの電気化学発光と3重項-3重項消 滅によってアップコンバートされた発光 スペクトルについての考察

(1九大院工) 〇石松亮一1・中野幸二1

【緒言】電気化学発光(ECL)では、電極反応で生成したラジカルカチオン(C)とアニオン(A)の間の電子移動によって励起1重項(S₁)状態が形成する(CA→S₁S₀)。一方、3重項-3重項消滅(TTA)では、カチオンとアニオンのイオン対状態を経由した電子移動によってS₁状態が形成すると言われている(T₁T₁→CA→S₁S₀)。ともに電子移動を伴い、この電子移動は近距離で起こるはずであるので、電子移動によって生じるS₁とS₀状態間の相互作用が起こりやすく、しばしば、エキシマーやエキシプレックス発光が観測される。今回、ペリレンの系に着目した。ペリレンの ECLでは、450 nm 付近のモノマー発光と、500~650 nm 付近にエキシマー由来とされるブロードな発光が明瞭に観測されるが、TTA を経たアップコンバートされたスペクトルでは、500~650 nm 付近にブロードな発光は観測されない。この違いについての解明を目的としている。なお、ペリレンは溶液中でのエキシマー発光の観測が難しく、その特性についてよくわかっていない。そこで、ペリレンのエキシマー発光特性を明らかにするとともに、量子化学計算の結果に基づき、特にTTAの場合について、エキシマー形成のメカニズムについて速度論的に議論する。

【実験および理論計算】ペリレンは再結晶し、テトラヒドロフラン(安定化剤不含)に溶解し、 時間分解フォトルミネッセンス(PL)測定、温度依存 PL 測定を行った。TTA 測定では、白金オ クタエチルポルフィリンをT₁エネルギードナーとして用いた。この時、励起光には533 nmの DPSS レーザー(< 200 mW)を用いた。溶存酸素は窒素バブリングで除いた。電子移動における電荷移動 カップリング定数 (*T*_{1p,Jq}) は線形結合フラグメント分子軌道法 (LCMO-FMO) を用いて算出した。 LCMO-FMO の計算には GAMESS (Ver. Apr 20. 2017) を用いた。

【結果】図1に20 mM ペリレンの時間分解 PL スペク トルを示す。500~670 nm の領域にブロードな発光が 観測され、フィッティングにより、2 種類のエキシマ ーが存在することを初めて見出した。量子化学計算は、 Ex2 が D_{2h}対称を持ち、Ex1 がそれより 40°回転した 構造を持つことを示唆した。10~50°Cにおけるエキシ マーPL 強度の温度依存性から、この二つの発光は平 衡状態にあり、そのエネルギー差は 0.055 eV である ことが分かった。算出した $T_{lp,Jq}$ を用い、マーカスの モデルに従って電子移動速度を計算した結果、TTA で



図1. ペリレンの時間分解PLスペクトル。 励起光照射後30~50 nsにおける実験値と そのフィッティング。

は、速度論的に Ex1 が形成しやすいことが分かった。一方、S₁ と S₀の相互作用では Ex2 が形成し やすい。ECL とアップコンバートされたスペクトルの違いについては現在検討中である。

-46-

G37 多孔質電極上の直接電子移動型酵素電極 反応と多孔質構造内部の基質輸送のモデ ル解析

(京大院農) 北隅優希・鰐渕瑞絵・白井 理・加納健司

【緒言】酸化還元酵素反応と電極反応が共役した酵素電極反応の様式の一つとして、 酵素と電極間で直接電子授受が行われる直接電子移動(DET)型の酵素電極反応があ る。DET型酵素電極反応は多孔質電極を用いることで顕著に増強される。様々な炭素 微粒子から作製した多孔質炭素電極で実験したところ表面積の増大に伴い触媒電流 は酵素反応律速から基質輸送律速に遷移し、その電流は炭素材料の一次粒径が大きい ほど小さい値となった¹。多孔質電極上での酵素電極反応の解析を目指し、多孔質電 極内の物質輸送を考慮したモデル構築を行った。

【モデル】球状の粒子を最密充填した多孔質構造を考える。粒子の表面では酵素が均 ーに固定され、酵素反応の速度は Michaelis-Menten 型を仮定し、酵素と電極間の電荷 移動は十分速いものとみなす。回転電極の定常性を表現するために、多孔質電極の表 面に一定厚みの拡散層を設定して計算を行った。

【結果】直径が 10 μ m と 40 nm の微粒子によって 構築された電極について検討を行った。投影面積 に対する実表面積の比(A/A_0)に対して、投影面積で 規格化した触媒電流密度(j)をプロットしたものを 図に示す。 A/A_0 が小さい場合は粒子層の厚みに比 例して j が大きくなり、 A/A_0 が大きくなると一定 になる。これは実験的に記録された炭素微粒子積 層電極での触媒電流の特徴¹をよく再現している。

A/Ao が小さいときの傾きは電極上の酵素反応速度と実表面積の積に一致し、粒子の大きさにほとんど依存しない。一方で、A/Aoが大きい場合のjは粒子が小さいほど大きくなる。この時、多孔質電極内部はある深さで基質濃度がほぼ0となり、それ以上電極を厚くしても基質濃度プロファイルが変



図 粒子径(白丸)40 nm、(黒丸)10 µm の多 孔質構造で拡散層厚み 10 µm、基質濃度 1.2 mol m⁻³、ミカエリス定数 0.2 mol m⁻³、 酵素反応の最大速度 5×10⁻⁷ mol m⁻² s⁻¹ と したときの電流密度。

化しない。よって、多孔質電極内部における基質輸送が電流を制限している。多孔質 電極上の酵素電極反応の解析においては、大量に積層した際に測定される電極内部の 物質輸送律速電流を考慮して解析すると具合が良いようである。

-47-

【文献】

1. M. Wanibuchi, Y. Kitazumi, O. Shirai, and K. Kano, *Electrochemistry* 88, 374 (2020).

G38 トラックエッチ膜フィルターに基づく直 列型二重電極を用いる流れ条件下におけ るフェノール類の検出挙動

【緒言】流れ条件下において二つの作用電極を直列型に配置した二重電極は、各電極 で酸化還元反応が逐次的に進行する構造となっている。任意の物質の酸化あるいは還 元反応に対して、電極表面への物質移動の過程が律速となる条件に各電極の電位を設 定すると、アノードおよびカソードで観測されるファラデー電流の比(捕捉率)は、 それらの物質の電気分解反応の可逆性を反映して変動する。これまで演者らは、トラ ックエッチドメンブレンを鋳型としたフィルター電極を作製し、これを搭載したフロ 一型二重電極セルを開発してきた。このトラックエッチ膜フィルター電極では、径が 厳密に制御された円筒状の孔を持つ鋳型フィルターの形状により、約10 µm の厚さの 電極にろ過するように通液することでほぼ 100%の電解が達成される。本研究では、 作製した二重電極セルを高速液体クロマトグラフィー(HPLC)の検出器として用い、 フェノール類の検出挙動について調査した。

【実験】二重電極セルの作用電極,対電極は,孔径 0.4 µm のトラックエッチドメン ブレン(開口率 13%)の両面に白金をスパッタリングして作製した。溶離液流れの上 流から,第一作用電極(WE1),第二作用電極(WE2),対電極の順に積層し,各電極 の間にはトラックエッチドメンブレンをスペーサーとして挟み込んでセルを構成し た。参照電極には銀-塩化銀電極を用い,対電極の下流側約 10 mm の位置に設置した。

【結果】WE2の電位を-0.2 Vに固定した場合,カテコールは,WE1の電位を高くす るのに伴い,WE1でのアノードピークとWE2のカソードピークともに増大し,WE1 が0.9 V以上においてほぼ一定となり,捕捉率もほぼ1となった。ヒドロキノンの場 合もほぼ同様の挙動となり,これらの物質の電解反応における準可逆的な性質が反映 された。一方,レゾルシノールの場合は,WE1の電位が高くなるのに伴ってアノー ドピークが上昇したが,WE1の電位が1.0 Vまでは,WE2ではピークはほとんど観 測されず,WE1の電位が1.1 Vとなると,-0.2 Vに固定されたWE2においても大き なアノードピークが観測された。また,WE2での電流がピークとなる時間は,WE1 のそれよりも数秒遅れることがわかった。分子内にカテコール部とレゾルシノール部 をあわせ持つカテキンでは,WE1の電位が0.9 V以下ではカテコールに類似した挙動 となり,1.1 Vではレゾルシノールとよく似た挙動を示した。本講演では,これらの 測定結果についてまとめて報告する。

-48-

G39 モデル細胞系を用いた細胞間コミュニケ ーションの解明

(京大院農) 笠井一生・北隅優希・加納健司・〇白井 理

【緒言】骨格筋や心筋の細胞では,運動神経系からの刺激を受けて K⁺ チャネル及び Na⁺ (または Ca²⁺) チャネルの働きにより膜電位が変化する.膜電位変化は組織全体に 迅速に伝播し,筋肉の伸縮運動が引き起こされる.平常時の膜電位は細胞内外の K⁺ 濃度比で決定されており,静止電位とよばれる.刺激を受けると Na⁺ チャネル (または Ca²⁺ チャネル) が開き,膜電位は細胞内外の Na⁺ (または Ca²⁺) 濃度比に起因 する活動電位に変化する.筋肉組織では,ギャップジャンクションを介して隣接細胞 に膜電位変化が伝播することが知られている.また,外部電気刺激を与えた場合は,細胞集合体が同期して活動電位へ変化することも知られている.しかし,細胞集合体

本研究では、隣接する細胞間での活動電位の伝播機構を解明し、ギャップジャンクションの役割や外部電気刺激による活動電位の伝播挙動について検討した.

【実験】ニトロベンゼンを含浸させた多孔質フィルターを有機液膜として用い,水相 (W1) | 膜相 (M) | 水相 (W2) からなる有機液膜型セルを構築した. 各セルにおいて, W1 を細胞外液, W2 を細胞内液, M を細胞膜と見立て, K⁺ チャネル及び Na⁺ チ ャネルの機能を再現するように各相のイオン組成を調整した. これらのセルを接続し てモデル細胞を製作し,さらに,電気抵抗を介してモデル細胞同士を連結して細胞集 合体モデルを構築した. あるモデル細胞の膜電位を,スイッチにより静止電位から活 動電位へ切り替えて,近接する模擬細胞セルの膜電位と膜電流を記録した. また,外 部電気刺激を与えた際の各モデル細胞における電気信号の伝播も同様に検討した.

【結果】あるモデル細胞の膜電位を静止電位から活動電位に切り替えると、その周囲の回路において環電流が発生した.その際、隣接するモデル細胞で膜電位変化が観察された.局所的に膜電位が閾値を越えた場合、そのモデル細胞の膜電位は活動電位に変化した.このとき、細胞間の抵抗が小さいほど電気信号が伝播しやすく、より近接した模擬細胞セルの方が活動電位の伝播が容易であった.また、ギャップジャンクションに相当する経路がある場合は、より短時間で他の細胞体へ活動電位が伝播した.細胞体が連結することで細胞体の見かけの表面積が増大し、膜電位変化自体は小さくなるが、隣接部分が閾値に早く到達するため、活動電位への変化が加速されたと考えられる.外部電気刺激の影響については、印加電流値が大きいほど活動電位の伝播が促進され、同期現象に類似した膜電位変化が生じた.外部電気刺激で生じる電流は、細胞間の伝播で発生する環電流に比べると極端に大きいため、外部電気刺激印加によりモデル細胞集合体全体が強制的に同期して、活動電位へ変化したためと考えられる.

-49-

G40 微小電極におけるメディエータ型酵素電 極反応の解析式導出の試み

(東京大学生産技術研究所) 〇杉本 悠

【緒言】微小電極とメディエータ型酵素電極反応を組み合わせたバイオセンサが報告 されている[1]。数値計算より、酵素活性が非常に高い場合、この反応系では酵素濃度 が急激に変化する位置(反応面)の出現、電流値が酵素活性に依存しないこと、電流値 は基質の拡散係数に大きく依存することなどが明らかにされている。これらの現象を 理解するために、簡略化したモデルを用いた解析式が提示されている。しかし、この 解析式で先述した現象全てを理解できているとは言い難い。そこで微小電極における メディエータ型酵素電極反応の理解を深めるために、簡略化しないモデルを用いて解 析式導出を試みた。

【結果】図1に示した計算 モデルにおいて、拡散方程 式を解くことで cMoの解 析式を導出した。導出した 解析式を用いて電流値の cs⁰ 依存性を計算した(図 2A)。電流値は *c*s⁰ が小さい 領域で線形性があった。ま た、この領域における電流 値は $c_{\rm E}^0$ に依存しなかった。 電流値の $c_{\rm E}^0$ 依存性を計算 すると、 $c_{\rm E}^0 \ge 0.1$ mM の領 域で電流値の変化は小さか った(図 2B)。これらの結果 は数値計算の結果とよく一 致していた。しかし、導出し



た解析式は複雑な形をしており、式の形からこの反応系を理解することは不可能であった。またこの解析式では cs が Ds に依存しない仮定をしたため、電流値が Ds に依存しない。これは数値計算の結果と大きく異なる点であり、本計算モデルが不適切であることを示している。そこで電流値が Ds に依存する解析式を得るために、別のモデルを用いて解析式導出を試みた。当日はその解析式についても述べる予定である。 [1] Y. Kitazumi et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16, 8905-8910 (2014)

-50-

G41 電解析出したウラン化合物の状態分析

(日本原子力研究開発機構) 〇大内和希,松村大樹,辻卓也,小林徹, おとべはるよし きたつじょしひろ 音部治幹,北汁章浩

【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(V)の不均化反応に対する触媒作用を有すること、3段階目で化学状態が変化することを見出している^{1),2)}.しかし、U析出物の化学状態は明らかになっていない.本研究では、電解析出したU化合物をX線吸収微細構造(XAFS)及びインピーダンススペクトル測定により状態分析した.

【実験】試料は、ウラニルイオン(UO₂²⁺)溶液(最終濃度 1,10 mM)に NaClO₄(最 終濃度 1 M)を添加し、NaOH で pH を 2~4 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、印加電位が U(VI) から U(V) へ 還元される-0.35 V (対 SSE) で前電解し U 析出物を形成させた. XAFS 測定用試料は バルク電解して調製し、大型放射光施設 SPring-8 BL14B1 において XAFS 測定した. インピーダンススペクトル測定は、電極上に U 析出物を形成し、UO₂²⁺を含まない溶 液中で、-0.35 V (対 SSE) を印加しながら実施した.

【結果】2 段階目で反応が停止する pH 2 の U 電解析出物を XAFS 測定した結果, X 線吸収端構造スペクトル (XANES) は U が 4 価であることを示した.また, X 線広 域微細構造スペクトル (EXAFS, 図 1(iv)) では, U(IV)水酸化物と類似した形状であ

ることから、U(IV)水酸化物と同定できた.3段階 目まで反応が進行する pH 4 条件で電解析出した 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.析出後 4~80 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に基づき解 析したところ、析出物の電気抵抗値は時間経過と ともに大きくなった.これは、U 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.以上より、電解析出した U 化合物は、中間体 として U(IV)水酸化物を形成し、電気的な抵抗が 大きい酸化物へ状態変化すると推定される.

本研究は JSPS 科研費 JP18K14160 の助成を受けた



図 1. U 析出物の EXAFS. (i)6 価 U イオン (UO2²⁺), (ii)4 価イオン U(U⁴⁺), (iii)U(IV)水酸 化物, (iv)U 析出物.

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.

G42 バイポーラ電極アレイを利用する 電気化学イメージングの原理検証

(¹山梨大工・²東北大院環境) ○井上(安田) 久美^{1,2}・岩間 智紀²・小松 万葉²・ _{まっえ} ともかず しく ひとし</sub> 末永 智一²・珠玖 仁²

【緒言】電気化学イメージングは走査型電気化学顕微鏡に始まり、64 チャネルの電極 アレイ型や半導体ベースの電極アレイを用いるものなど、様々なタイプが開発されて いる。本研究では、バイポーラ電気化学のもつ、多数の電極を一括で動作させられる 特長をいかして、絶縁体基板を貫くように導体を多数並べた「クローズドバイポーラ 電極(cBPE)アレイ」を利用する方法を検討した。cBPEのサンプルセル側での酸化 還元に伴って生じる、検出セル側での電気化学発光(ECL)を検出した。サンプルと して、フェリシアン化物イオンおよびドーパミンを用いて、サンプルを還元検出する 場合と酸化する場合の両方について検討を行い、その動作原理の考察を行った。

【実験】0.1 M KCl 水溶液中のフェリシアン化物イオンの還元検出の系では、cBPE と して直径 300 µm の金線をエポキシで 61 本束ねたものを用いた。検出セルに 10 mM [Ru(bpy)₃]Cl₂と 100 mM トリプロピルアミンの 0.1 M KCl 混合水溶液を満たした。リ ン酸緩衝液 (pH 7.4) 中のドーパミンの酸化検出の系では、cBPE として直径 3 mm の グラッシーカーボン製ディスク電極 (BAS 社)を用いた。検出セルに 5 mM [Ru(bpy)₃]Cl₂と 50 mM 酸化型グルタチオン (GSSG)のリン酸緩衝液 (pH 9) 水溶液 を満たした。Ag/AgCl 参照電極とポテンショスタットの対極端子につないだ Pt 駆動電 極をサンプルセル側に挿入し、検出セル内の Pt 駆動電極電位を 50 mV/s で掃引しなが ら、サイクリックボルタンメトリを行った。ECL は CCD カメラで検出した。

【結果】フェリシアン化物イオンの還元検出の系では、-0.8 V 付近にフェリシアン化 物イオン濃度に応じて増加する電流ピークが見られた。また、-1.1 V での発光はフェ リシアン化物イオンの濃度に伴い強くなることが分かった。これは、サンプルセル側 のフェリシアン化物イオンの還元反応が律速となる系が構築できていることを示し ている。ドーパミン検出においては、1 V から 1.5 V の間にドーパミン濃度に応じて 増加する電流ピークが、2.6 V 付近に濃度に応じて減少する電流ピークが観察された。 2.6 V 付近のピークは検出セル側の BPE 面積によって変化し、除酸素によって低減し たため、検出セル側の酸素還元に起因すると考えられた。ECL は 3.2 V 付近から観察 され、3.45 V 付近でピークを示した。ECL はドーパミン濃度が 0 µM の場合も観察さ れ、ドーパミン濃度が上昇とともに輝度が増大した (0-0.7µM)。サイクリックボルタ ンメトリにおける電流の波形と ECL の波形が異なるのは、ECL 反応を生じさせるた めには、駆動電極間に 3.2 V 以上の電圧をかける必要があるためと考えられる。

-52-