第６７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

「これからの電気分析化学に必要なこと」

2021 年 11 月 19 日（金）・20 日（土）
（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

（2021 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。

会　告

第 67 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

会期　　2021 年 11 月 19 日(金)・20 日(土)**(オンライン開催)**

討論主題　「これからの電気分析化学に必要なこと」

自然科学は単なる伝承や継続ではなく，先人達が積み重ねられてきた知見を礎としつつ，新しい方法論や研究対象への展開，ときには全く未知の分野への挑戦が求められます。それぞれが独自の視点で研究を進めていく上で，得られた結果に対して第三者の率直な疑問や批判を受け，討論することは大変意義のあることであり，研究者間相互の飛躍と当該分野の活性化に不可欠です。コロナ禍で研究交流が大幅に制限される中，本討論会を通じて意見交換を行う機会を確保するとともに，これからの電気分析化学の方向性，課題や問題点について議論していただきます。本討論会ではオンラインによるリアルタイム講演・討論を原則とし，ポスター講演についてもフラッシュプレゼンテーションとオンライン討論を組み合わせて実施します。

総会・授賞式　11 月 19 日(金) 13:00－14:00

受賞講演

志方国際メダル受賞講演（SA）　11 月 19 日(金)　14:10-15:00

大堺 利行 氏（神戸大学大学院理学研究科）

「油水界面イオン移動の標準ギブズエネルギーへの非ボルン型アプローチ」

一般講演（口頭またはポスター発表）

口頭発表，ポスター発表ともに Webex による PC 画面の共有により実施します。

口頭発表

一般　1 件 20 分（**1G1-1G6, 2G1-2G4**）

学生　1 件 15 分（**1S1-1S7, 2S1-2S4**）

ポスター発表　（**P01-P32**）

フラッシュプレゼンテーション 1 分、討論時間　50 分

学生表彰　口頭発表またはポスター発表を行った学生の中から「優秀発表賞」を授与します。

©The Polarographic Society of Japan

1日目　11 月 19 日（金）

	講演番号 （座長）	講演者 （所属）	講演タイトル
9:20-9:30	開会式		
9:30-9:50	1G1 （冨永昌人）	山田悠介, 宋和慶盛, 北隅優希, ○白井　理 （京大院農）	透過イオン選択性有機薄膜を用いた塩分濃度差発電
9:50-10:10	1G2 （冨永昌人）	○垣内　隆[1,2], 山本雅博[2] （[1]pH 計測科学ラボ, [2]甲南大理工）	KCl 塩橋に対するイオン液体塩橋の画期性
10:10-10:30	1G3 （冨永昌人）	○横山悠子[1,2], 加納健司[2], 近藤靖幸[3], 宮原雄人[1], 宮崎晃平[1], 安部武志[1,2]（[1]京大院工, [2]京大 SACI, [3]阪大産研）	第二種の電極を用いた有機電解液用フッ化物イオン選択性電極
10:30-10:40	休 憩		
10:40-11:00	1G4 （安川智之）	○片野　肇, 坂江広基, 植松宏平 （福井県大生物資源）	界面電位差規制下でのイオン溶媒抽出による ε-ポリリジン誘導体の単離精製
11:00-11:20	1G5 （安川智之）	○宋和慶盛[1], 鈴木洋平[1], 加納健司[2], 北隅優希[1], 白井理[1]（[1]京大院農, [2]京大産官学連携本部）	フルクトース脱水素酵素における電子移動経路の解明
11:20-11:40	1G6 （安川智之）	○山本雅博[1], 加納健司[2], 冨永昌人[3]（[1]甲南大理工, [2]京大 RISING2, [3]佐賀大理工）	円錐状電極先端での電場集中と電極反応速度
11:40-13:00	昼 休 憩		
13:00-14:00	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）		
14:00-14:10	休 憩		
14:10-15:00	SA （前田耕治）	大堺利行 （神戸大院理）	志方国際メダル受賞講演 「油水界面イオン移動の標準ギブズエネルギーへの非ボルン型アプローチ」
15:00-15:15	休 憩		
15:15-15:30	1S1 （巽　広輔）	○槇塚太紀, 宋和慶盛, 北隅優希, 白井　理 （京大院農）	参照電極からの溶出物による酵素電極活性低下に対する基礎的検討
15:30-15:45	1S2 （巽　広輔）	○石上　快, 大堺利行, 中嶋隆人, 枝　和男 （神戸大院理）	Keggin 型ポリオキソメタレートの合成経路に関する研究

©The Polarographic Society of Japan

15:45-16:00	1S3 （巽　広輔）	○神谷一平, 横山悠子, 作花哲夫, 西　直哉 （京大院工）	イオン液体|水界面に吸着させた1D ナノカーボンへの金ナノファイバーの還元析出
16:00-16:15	休 憩		
16:15-16:30	1S4 （堀田弘樹）	○熊野勇介[1], 岡田拓也[1], 巽 広輔[2] （[1]信州大院総合理工, [2]信州大理）	シャープペンシル芯を用いたポーラログラフィーによるゼロ電荷電位測定
16:30-16:45	1S5 （堀田弘樹）	○大松照政, 堀　貴翔, 石田尚人, 前田耕治, 吉田裕美 （京工繊大院工芸科学）	イオン分配を考慮した脂質二分子膜イオン透過理論の実験的検証
16:45-17:00	1S6 （堀田弘樹）	○井下壮一郎[1], 横山悠子[1], 西直哉[1], 佐々木浩一[2], 作花哲夫[1] （[1]京大院工, [2]北大院工）	大気圧プラズマ｜水溶液界面を横切る電流の滴下水溶液による測定
17:00-17:15	1S7 （堀田弘樹）	○藤木壮磨[1], 大石昌嗣[1], 高柳俊夫[1], Jun-De Zhan[2], Min-Hsin Yeh[2], 水口仁志[1] （[1]徳島大院理工, [2]台湾科技大）	トラックエッチ膜フィルターを母体とする積層型電極システムを用いる尿酸の高感度検出

©The Polarographic Society of Japan

2日目　11月20日（土）

	講演番号 （座長）	講演者 （所属）	講演タイトル
9:30-10:20	P01 - P32 （北隅優希）	ポスター発表（フラッシュプレゼンテーション）	
10:20-12:00	P01 - P32	ポスター発表（オンライン討論） （前半10:20-11:10　奇数／後半11:10-12:00　偶数）	
12:00-13:30	昼 休 憩		
13:30-13:45	2S1 （吉田裕美）	○馬場皓大, 張　詩偉, 横山悠子, 作花哲夫, 西　直哉 （京大院工）	電気化学表面プラズモン共鳴法を用いたイオン液体の電気二重層構造ダイナミクスの解析：イオン構造依存性
13:45-14:00	2S2 （吉田裕美）	○山内厚毅, 柴田杏奈, 御前友宏, 枝　和男, 大堺利行 （神戸大院理）	非ボルン型溶媒和モデルによるイオン性界面活性剤の油水界面吸着の理論的予測
14:00-14:15	2S3 （吉田裕美）	○足立大宜[1], 宋和慶盛[1], 北隅優希[1], 白井　理[1], 加納健司[1,2] （[1]京大院農, [2]京大産官学連携本部）	酢酸菌由来マルチヘム酵素の直接電子移動型酵素電極反応におけるシアン化物イオン効果の比較
14:15-14:30	2S4 （吉田裕美）	○宮地将希, 田原弘宣, 相樂隆正 （長崎大院工）	酸化還元活性イオン液体のボルタモグラムから得られる拡散係数の解析
14:30-14:50	休 憩		
14:50-15:10	2G1 （西　直哉）	○青木幸一[1], Ridong He[2], 陳 競鳶[2] （[1]電気化学博物館, [2]福井大工）	塩と溶媒双極子との相互作用による二重層静電容量の塩効果
15:10-15:30	2G2 （西　直哉）	○北隅優希, 宋和慶盛, 白井　理 （京大院農）	直接電子移動型酵素電極反応に基づく多孔質電極内部の物質輸送の評価
15:30-15:50	2G3 （西　直哉）	石田尚人, 鎌田和希, 大松照政, 前田耕治, ○吉田裕美 （京工繊大院工芸科学）	脂質二分子膜におけるイオンの分配平衡
15:50-16:10	2G4 （西　直哉）	○上松太郎, 熊谷康平, 鳥本 司, 桑畑　進 （阪大院工）	量子ドット／MOF 複合体の光エネルギー移動
16:10-16:20	閉会式		
16:30 開始	懇親会・「優秀発表賞」表彰式		

©The Polarographic Society of Japan

ポスター発表

2日目　11 月 20 日（土）

（学生の発表には講演番号に*印が付いています）

講演番号	タイトル	発表者	所属
P01*	モデル細胞系を用いた外部電気刺激による活動電位の誘起および伝播の機構解明	○森下凌太, 宋和慶盛, 北隅優希, 白井　理	京大院農
P02*	テトラフェニルホウ酸イオン存在下における脂質二分子膜を介したイオン透過の電気化学的解析	○山田悠介, 成瀬　徹, 宋和慶盛, 北隅優希, 白井　理	京大院農
P03*	N 型糖鎖が直接電子移動型酵素電極反応に与える影響とその電気化学的考察	○鈴木洋平[1], 伊藤　晟[2], 片岡邦重[2], 宋和慶盛[1], 加納健司[3], 北隅優希[1], 白井　理[1]	[1]京大院農 [2]金沢大院自然 [3]京大産官学連携本部
P04*	Cellulose nanofiber platform electrode based on MWCNT for trace detection of amoxicillin	○Shaimah Rinda Sari, Masato Tominaga	Saga Univ.
P05*	微量無機ヒ素の価数別定量のためのストリッピングボルタンメトリー	○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
P06*	血清中カリウムイオンの電量定量を目指したインサーション物質被覆薄層電解デバイス	○飯嶋奏人[1], 小島順子[1,2], 前田耕治[1], 吉田裕美[1]	[1]京工繊大院工芸科学 [2]シスメックス株式会社
P07*	対イオン濃度勾配を利用したイオン性分子のリン脂質小胞内濃縮	○鎌田和希, 石田尚人, 大松照政, 前田耕治, 吉田裕美	京工繊大院工芸科学
P08*	蛍光性界面活性イオンを用いた液膜電位振動の同期と伝播の可視化	○伊東　拓, 筒井美結, 道川佳世子, 吉田裕美, 前田耕治	京工繊大院工芸科学
P09*	複数の膜電位振動系の同期と伝播に及ぼす空間配置の影響	○筒井美結, 伊東　拓, 道川佳世子, 吉田裕美, 前田耕治	京工繊大院機能物質化学
P10	有機溶媒｜水界面での直鎖カルボン酸イオンの移動電位に対する有機溶媒鎖長の効果	○植松宏平, 田中恵里菜, 田中才也, 坂江広基, 片野　肇	福井県大生物資源
P11*	液液界面におけるアゾベンゼン誘導体のイオン移動・吸着反応の光応答性	○長谷川　司, 中野湧太, 西山嘉男, 永谷広久	金沢大院自然
P12*	アニオン性 bis-MPA デンドリマーのイオン会合体形成と液液界面反応挙動	○藤村尚人, 西山嘉男, 永谷広久	金沢大院自然
P13	電極反応で生成したラジカルアニオンを電子移動メディエーターとして用いる PTFE の表面処理法の検討	○石松亮一, 中野幸二	九大院工

©The Polarographic Society of Japan

P14*	キノンのボルタンメトリーによる日本酒のアミノ酸度測定	○渡辺純平, 小谷　明, 町田晃一, 山本法央, 袴田秀樹	東京薬大薬
P15*	イオン液体と油との非水溶液界面におけるアルミニウムの還元析出	○吉田尚弘, 黒山遥平, 横山悠子, 作花哲夫, 西　直哉	京大工
P16*	柔粘性イオン結晶|油界面における電気化学	○宮里航司, 横山悠子, 作花哲夫, 西　直哉	京大工
P17	Smaller-ion Shell モデルの正しい活量係数解析式の導出	○杉本　悠	東大 NMfD
P18*	カフェイン酸のクーロメトリー検出における電解セル依存性について	○菅野宙依[1], 松本健嗣[1], 辻野義雄[2], 大堺利行[3], 堀田弘樹[1,2]	[1]神戸大院海事 [2]神戸大院科学技術イノベ [3]神戸大院理
P19*	パラジウムめっき電極の電解処理における有機物添加効果の検証	○中村祥吾[1], 野田達夫[1]	阪府大高専
P20*	交流電解を利用した干渉色アルミニウムの作製	○那脇健太[1], 岩本京佳[1], 椎木　弘[2], 野田達夫[1]	[1]阪府大高専 [2]阪府大院工
P21*	2 種の導電性粉末電極を用いた実ポテンシャル測定	○砂川泉月[1], 巽　広輔[2]	[1]信州大院総合理工 [2]信州大理
P22*	インクジェットポーラログラフィーにおけるオーム降下の低減	○青木多恵子[1], 岡田拓也[1], 巽　広輔[2]	[1]信州大院総合理工 [2]信州大理
P23*	カルバゾールとビオロゲンからなるレドックスイオン液体のエレクトロクロミズム解析	○寺野公猛, 田中雄大, 田原弘宣, 相樂隆正	長崎大院工
P24*	無希釈無溶媒におけるビオロゲン型イオン液晶のサイクリックボルタモグラム	○田川隆成, 田原弘宣, 相樂 隆正	長崎大院工
P25*	アセトニトリル中のメチレンブルーが示す酸化還元応答の追跡及び還元状態の分光電気化学解析	○松尾昇吾, 田原弘宣, 相樂隆正	長崎大院工
P26*	溶融ビオロゲンポリマーとフェロセンによるエレクトロクロミックデバイスの評価	○田熊紗季, 田原弘宣, 相樂隆正, 村上裕人	長崎大院工
P27*	フェロセン SAM の酸化還元挙動に溶液中およびフィルム状のポリアニオンは小さなアニオンとどのように異なる作用をするのか？	○松岡大地, 相樂隆正	長崎大院工
P28*	片末端に 2 本のアルキル長鎖を持つ両親媒性ビオロゲン分子の様々な化学環境での電気化学	○宇都宮　貢, 相樂隆正	長崎大院工

©The Polarographic Society of Japan

P29*	ITO 電極表面上へのシロキサン基礎膜とアミド結合を介して固定化したビオロゲンの酸化還元挙動	○中居沙映[1], 養父龍介[2], 相樂隆正[2]	[1]長崎大工 [2]長崎大院工
P30*	ポリ-L-Lys ベースのビオロゲンペンダント高分子ヒドロゲルの電気化学	○森下輪太郎, 王　博, 相樂隆正	長崎大院工
P31*	カーボン複合微粒子による溶存酸素の電気化学的検出	○武内森史[1], 鈴木雅登[1], 安川智之[1], 小寺史浩[1,2]	[1]兵庫県大理 [2]旭川高専
P32	誘電泳動による標的表面抗原発現細胞の識別技術を利用した細胞分化の追跡	○安川智之, 竹内梨乃, 水口悠暉, 鈴木雅登	兵庫県大院理

©The Polarographic Society of Japan

受賞講演

志方国際メダル受賞講演（SA）

大堺 利行 氏（神戸大学大学院理学研究科）

「油水界面イオン移動の標準ギブズエネルギーへの非ボルン型アプローチ」

©The Polarographic Society of Japan

SA　油水界面イオン移動の標準ギブズエネルギーへの非ボルン型アプローチ

（神戸大院理）大堺利行（おおさかい　としゆき）

油水界面でのイオン移動の標準ギブズエネルギー（$\Delta_{\mathrm{tr}}G^{\circ}_{\mathrm{W}\to\mathrm{O}}$）は，イオンの疎水性（または親水性）の尺度であり，溶媒抽出，液膜，ISE などのイオンの分離・検出系や，生体膜での神経伝達，薬剤透過などの作用機構の理解において重要である。$\Delta_{\mathrm{tr}}G^{\circ}_{\mathrm{W}\to\mathrm{O}}$の正確な測定法であるイオン移動ボルタンメトリー（ITV）は，1980 年頃からその基礎が確立されて発展を遂げたが，演者は電位ステップ法や交流法の導入などによりその発展に貢献した。そして ITV 法による無機高分子錯体（ポリ酸アニオン；$[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$, $[P_2Mo_{18}O_{62}]^{6-}$, $[Mo_6O_{19}]^{2-}$など）の$\Delta_{\mathrm{tr}}G^{\circ}_{\mathrm{W}\to\mathrm{O}}$の測定結果に基づき，イオン－溶媒間のボルン型（長距離型）の相互作用よりも，イオンと溶媒との近接相互作用（クーロン，分極，電荷移動など）が支配的であるという示唆を得て，独創的な非ボルン型理論[1]を提案した。この初期の理論においては，イオンは電荷zeを持つ半径rの球と仮定し，イオン表面積あたりの$\Delta_{\mathrm{tr}}G^{\circ}_{\mathrm{W}\to\mathrm{O}}$がイオンの表面電場$E$ ($= ze/4\pi\varepsilon_0 r^2$)の二次関数で近似できることを，ポリ酸アニオンを含む一般的な球形イオンについて実証した。

2010 年代に入り量子化学計算が汎用化したことを受け，演者らは球形に近似できない有機イオンにも非ボルン型理論の適用範囲を広げる試みを行った。Gaussian09 を用いた DFT 計算によりイオン分子の部分原子電荷を求め，これより様々な構造の有機イオンの微小表面の電場E_iと面積S_i ($i = 1,2,3\cdots$)を計算できるサブプログラムを開発した。そして，有機イオンの表面をE_iの正負の符号と大きさによって分割し，たとえばカチオンのニトロベンゼン／水界面での$\Delta_{\mathrm{tr}}G^{\circ}_{\mathrm{W}\to\mathrm{O}}$について，次のような回帰式が適用できることを示した[2]。

$$\Delta_{\mathrm{tr}}G^{\circ}_{\mathrm{W}\to\mathrm{O}} = \underbrace{\Delta A\sum S_i}_{\text{空孔形成エネルギー}} + \underbrace{\Delta B^{*}_{+}\sum_{E_i\geq\xi_+} S_iE_i + \Delta C^{*}_{+}\sum_{E_i\geq\xi_+} S_iE_i^{\,2}}_{\text{水を共抽出する正の強電場をもつイオン表面からの寄与}} + \underbrace{\Delta B_{+}\sum_{\xi_+>E_i>0} S_iE_i + \Delta C_{+}\sum_{\xi_+>E_i>0} S_iE_i^{\,2}}_{\text{適度に正の電場をもつイオン表面でのクーロン・分極相互作用}} + \underbrace{\Delta B_{-}\sum_{\xi_-<E_i<0} S_iE_i + \Delta C_{-}\sum_{\xi_-<E_i<0} S_iE_i^{\,2}}_{\text{負の電場をもつイオン表面でのクーロン・分極相互作用}}$$

右辺第 1 項は，いわゆる空孔形成エネルギー，第 2・3 項は水を共抽出する正の強電場を持つイオン表面からの寄与，第 4・5 項および第 6・7 項は適度に正の電場または負の電場を持つイオン表面でのクーロン・分極相互作用に対応する。このような回帰式を用いることによって，有機イオンの$\Delta_{\mathrm{tr}}G^{\circ}_{\mathrm{W}\to\mathrm{O}}$を 2 kJ/mol 程度の誤差（イオン移動電位に換算して 20 mV 程度）で正確に予測できることが示された[2]。

なお，この非ボルン型理論は，薬剤の膜透過の *in silico* 予測[3]や，界面活性剤の油水界面での吸着反応のシミュレーション[4]にも応用できることを明らかにしている。

[1] T. Osakai and K. Ebina, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 5691 (1998).　[2] T. Osakai, et al., *J. Phys. Chem. B*, **119**, 13167 (2015). [3] Y. Fujii, et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **91**, 1618 (2018). [4] N. Somekawa, et al., *Langmuir*, **35**, 11345 (2019).

©The Polarographic Society of Japan

一般講演

口頭発表（一般）

1G1~1G6, 2G1~2G4

©The Polarographic Society of Japan

1G1　透過イオン選択性有機薄膜を用いた塩分濃度差発電

（京大院農）　山田悠介（やまだゆうすけ）・宋和慶盛（そわけいせい）・北隅優希（きたずみゆうき）・○白井　理（しらいおさむ）

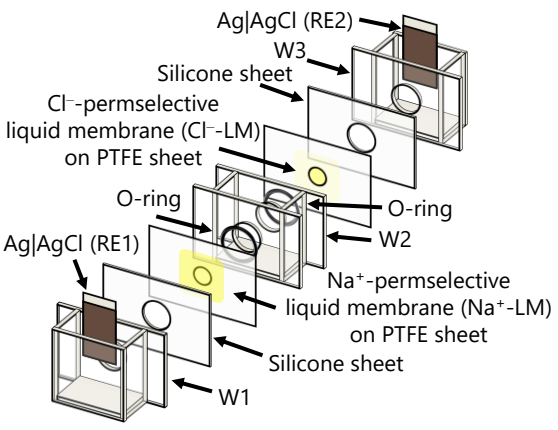
【緒言】近年，再生可能エネルギーとして，イオン交換膜を利用して海水と河川水の塩分濃度差を電気エネルギーに変換する逆電気透析発電（RED）が注目されている．二酸化炭素や有害な廃棄物を全く排出しないクリーンなエネルギー源であるが，高額なイオン交換膜の利用，多価イオンの膜への沈着による特性劣化および水の移動によるエネルギーロスにより，従来の発電法と比べて 3~5 倍の発電コストを要する．イオン交換膜の代わりに，透過イオン選択性有機薄膜を使用することで，これらの問題点を改善できると期待される．本研究では，Na^+および Cl^-を含む疎水性電解質を溶解した 2-nitrophenyl octyl ether（NPOE）を保持したポリ塩化ビニル（PVC）薄膜をカチオン交換膜およびアニオン交換膜の代わりに使用し，塩分濃度差発電システムの出力向上を目指して，その特性評価を行った．

【実験】実験に用いた塩分濃度差発電用セルの構成を式(1)に示す．

$$\mathrm{Ag|AgCl|W1|Na^+\text{-}LM|W2|Cl^-\text{-}LM|W3|AgCl|Ag} \qquad (1)$$

ここで, Na^+-LM および Cl^--LM はそれぞれ Na^+および Cl^-透過選択性有機薄膜を示す．Na^+-LM および Cl^--LM は, それぞれ sodium tetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]borate および tetraoctylammonium chloride を NPOE に溶解し，PVC に保持したものを使用した．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，W2 には 1.0 mM 以上の NaCl aq.を使用した．両端の電極間に 420 s 毎に階段状の電圧を 50 s 間印加し，各パルスの最後の 2 s の電流値を記録した．電流と印加電圧から電流-電圧関係曲線を作成し，最大出力を求め，電池の出力に及ぼす W2 の組成の影響等の特性を調べた．

【結果】右図に塩分濃度差発電用有機薄膜型セルの概略を示す．W2 の NaCl 濃度を 1.0，50，100 mM とした場合，起電力はそれぞれ 329，138，105 mV となり，塩分濃度比の減少と共に小さくなった．しかし、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ので, 電流密度は上昇した. 2 極間の開回路電位のほぼ 1/2 の場合に最大出力を示すことが判った. 最大出力は, Na^+濃度が 100 mM 程度となるまでは NaCl 濃度の増加に伴い上昇したが，それ以上では出力の変化は小さくなり、やがて出力は減少した．



図．塩分濃度差発電用有機薄膜型セルの概略図．

©The Polarographic Society of Japan

1G 2　　KCl塩橋に対するイオン液体塩橋の画期性

(甲南大学[1]・pH計測科学ラボ[2])　垣内（かきうち）　隆（たかし）[1,2]，山本雅博（やまもとまさひろ）[1)]

塩橋は，電気分析化学には不可欠の仕掛けである．このおかげで，何らかの酸化還元反応を二つの半電池反応に分割することが明示的かつ容易にできる．これによって，片方の半電池反応を，もう片方を気にすること無く，個別に研究することが可能となる．

塩橋として，19世紀末のTowerの研究以来[1)]，今に到るまで120年以上，濃厚KCl水溶液が用いられてきた．これに対して，われわれは，水と完全には混じり合わないイオン液体を塩橋とするイオン液体塩橋（ILSB）を提案した[2,3)]．ILSBはKCl塩橋(以下，KClSB)に比べて，いくつかの利点と弱点を有する．KClSBは，試料溶液の組成にかかわらず,それなりに安定である．しかし，KClの試料溶液への流入による試料汚染，残余液間電位差存在，メンテナンスの必要性などの問題がある．ILSBは，試料溶液のイオン強度が低い雨水などのpHを正確に測定する可能に可能にする[4,5)]．一方，試料溶液が石けん水など，疎水性イオンを含む場合や，イオノフォアをベースとするイオン選択性電極では満足に働かないことがある[6)]．

それゆえ，ケース･バイ･ケース，目的に応じて使い分ける必要がある．しかし，ILSBは，たんなる選択肢の一つにすぎないのかというと，そうではない．それにとどまらない画期的な特性を有する．

ILSBに用いるイオン液体を選ぶことによって，イオン液体の水への溶解度を mmol dm^{-3} 以下に抑えることができる．Debye-Hückelの極限則が成り立つ溶液に含まれるイオンの単独イオン活量は理論的に求めることができるので，それを元に，より高イオン強度溶液のイオンの単独イオン活量を，そこそこの信頼度（活量係数が少なくとも2桁の信頼度）で求めることができる[7,8)]．さらに，これにより得られた塩化物イオンの活量係数に基づいて，ILSB付き参照電極の標準水素電極（SHE)に対する電極電位を知ることができる[9)]．

さらに，ILSB付参照電極を直接，イオン液体に挿入することにより，そのイオン液体中の電気化学をSHEを基準として議論できる[9)]．

これらは，いずれも，KClSBでは，十分な信頼度ではなしえないことである．

参考文献

1) O. F. Tower, *Z. phys. Chem.*, **20**, 198–206 (1896).

2) T. Kakiuchi, N. Tsujioka, S. Kurita, and Y. Iwami, *Electrochem. Commun.*, **5**, 159–164 (2003).

3) T. Kakiuchi and T. Yoshimatsu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **79**, 1017–1024 (2006).

4) M. Shibata, H. Sakaida, and T. Kakiuchi, *Anal. Chem.*, **83**, 164–168 (2011).

5) Y. Kudo, M. Shibata, S. Nomura, and N. Ogawa, **33**, 739–742 (2017).

6) M. P. S. Mousavi, M. K. El-Rahman, E. K. W. Tan, H. H. Sigurslid, N. Arkan, J. S. Lane, G. M. Whitesides, and P. Buhlmann, *Sens. Actuator B-Chem.*, **301**, 127112 (2019).

7) H. Sakaida and T. Kakiuchi, *J. Phys. Chem. B*, **115**, 13222–13226 (2011).

8) T. Kakiuchi, M. Hiaszumi, Y. Moriyama, and M. Yamamoto, *Electrochem. Commun.*, **124**, 106953 (2021).

9) T. Kakiuchi, S. Domae, T. Miyadi, K. Kibi, and M. Yamamoto, *Electrochem. Commun.*, **126**, 107021 (2021).

©The Polarographic Society of Japan

1G3　第二種の電極を用いた有機電解液用フッ化物イオン選択性電極

([1]京大院工・[2]京大 SACI・[3]阪大産研)　○横山 悠子[1,2]・加納 健司[2]・近藤 靖幸[3]・宮原 雄人[1]・宮崎 晃平[1]・安部 武志[1,2]

【緒言】イオン選択性電極（ISE）は非常に簡便で高感度測定が可能なイオンの定量法である。F^--ISE に着目すると、Frant らが発表した LaF_3 単結晶を感応膜として用いた ISE が[1]、現在では市販に至っている。しかし、この F^--ISE は水溶液中では優れた応答性をみせるものの有機溶媒中では用いることができない[2]。有機溶媒中で応答を示す ISE としては、中村らによってフタロシアニンコバルト(III)を結合させた高分子感応膜を用いたものが報告されているが[3]、高分子膜は様々な種類の有機溶媒中での使用に際して膜の膨潤が問題となり、有機溶媒ごとに適切な高分子を選択する必要にせまられる。そこで、有機溶媒中における非常にシンプルな ISE として、第二種の電極を利用することを提案する。第二種の電極とは Ag|AgCl 電極のように金属とその難溶性塩からなる電極である。その平衡電位は溶液中のアニオン活量によって決まるため、電位を測定することで溶液中のアニオンの定量ができる。本研究では炭酸プロピレン（PC）中における Ag|AgF 電極の電解液濃度応答性について報告する。

【実験】Ag|AgF 電極は Ag 線の陽極酸化により得た。Ag 線（99.99%, ϕ 0.50 mm）を作用極、Pt 線を対極、ダブルジャンクション型の $Ag|Ag^+$電極を参照極として、0.1 M (M = mol dm^{-3}) tetramethylammonium fluoride (TMAF)/PC 溶液中、定電位条件で陽極酸化を行った。得られた Ag|AgF 電極の平衡電位（OCP）はダブルジャンクション型の $Ag|Ag^+$電極を参照極として測定した。電解液には支持電解質として 0.1 M $TMAClO_4$ を加えた 10^{-4} M TMAF/PC を用い、ここに 0.1 M TMAF/PC を少量ずつ添加することで F^-イオンの濃度を変化させた。

【結果】得られた OCP の濃度依存性を Figure に示す。10^{-4}～10^{-2} M の範囲では濃度の対数値に対し非常に良い線型応答性を示した。これより薄い濃度（10^{-5} M）においては線型性からのずれが見られ、ICP 発光分析による AgF の溶解度測定結果より、電極の AgF の溶解がずれの原因であることが示唆された。また、これより高い濃度（$>10^{-2}$ M）においては、AgF が AgF_2^- 三重イオンとして溶解し、電位が線型性からずれることが示唆された。

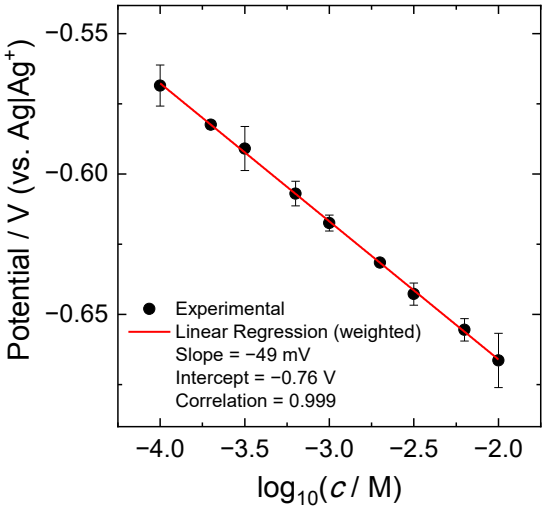


Figure. OCP dependence on the logarithm of fluoride ion concentration. The solid red line indicates the weighted linear regression of the OCP over a concentration range of 10^{-4}–10^{-2} mol dm^{-3}

【謝辞】本研究は、NEDO の委託事業「革新型蓄電池実用化促進基盤技術開発（RISING2）」（JPNP16001）の結果得られたものである。

1) M. S. Frant and J. W. Ross, *Science*, 154, 1553–1555 (1966). 2) J. F. Coetzee and M. W. Martin, *Anal. Chem.*, 52, 2412–2416 (1980). 3) T. Nakamura, Y. Tsukamoto, and K. Izutsu, *Bunseki Kagaku*, 39, 689–692 (1990).

©The Polarographic Society of Japan

1G4　界面電位差規制下でのイオン溶媒抽出によるε–ポリリジン誘導体の単離精製

（福井県大生物資源）　○片野 肇（かたのはじめ）・坂江広基（さかえひろき）・植松宏平（うえまつこうへい）

当研究室では，$(C_nF_{2n+1}SO_2)_2N^-$を共通イオンに選び，その$(C_4H_9)_4N^+$塩を 1,2-ジクロロエタン(DCE)相に，Li^+塩を水(W)相に加えて界面電位差($\Delta^W_o\phi$)を規制した油水界面がイオンの分配平衡の研究に有用なことを報告した[1]。同 DCE | W 界面系において z = +2 ~ +5 の電荷数をとるストレプトスリシン種の分配反応が Nernst 式からの予測を満足する結果を得た。すなわち，分配比の対数と$\Delta^W_o\phi$との間に傾き zF/RT の直線関係が示された。この結果は，多価のイオン間であれば，移動電位の差が小さくとも$\Delta^W_o\phi$制御下での溶媒抽出により分離できる可能性を示す。

ポリエチレングリコール修飾ε-ポリリジン(PEG-εPL)の生産において，未修飾のεPL の混在が問題となる。Fig. 1 に粗精製物の MS スペクトルを示す。そのような PEG-εPL 試料および高純度のεPL の DCE|W 界面におけるイオン移動反応のサイクリックボルタモグラムを Fig. 2 にそれぞれ実線および破線で示す。この電気化学測定において W 相の pH は 3 とし，いずれのεPL 種も全てのアミノ基に H^+付加した形(PEG-εPL: z = +9 ~ +19, εPL: z = +17 ~+23)で存在するとみなせる。また，DCE 相にはジベンゾ 18-クラウン-6 を加え，これがアンモニウム基に配位して DCE 相中で安定な錯陽イオンを形成することによる促進イオン移動反応をここでは観察していることになる。いずれの試料も分子量分布にかかわらず一つのピーク対を与え，粗精製 PEG-εPL 試料の正電流および負電流ピーク電位はεPL のそれよりわずかに負電位側にあった。この PEG-εPL 試料について所定の$\Delta^W_o\phi$で抽出を行ったところ，εPL の除去に有望との結果を得た。

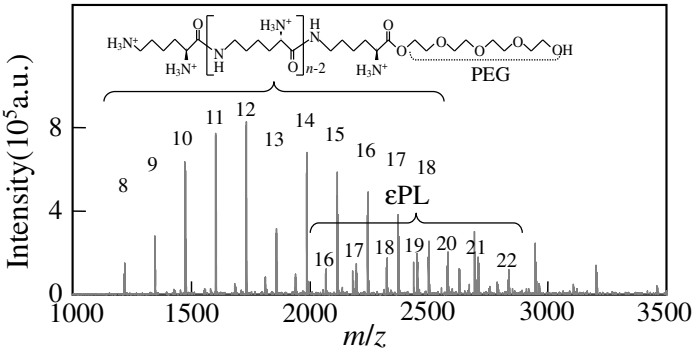


Fig. 1 Mass spectrum of a crude product.

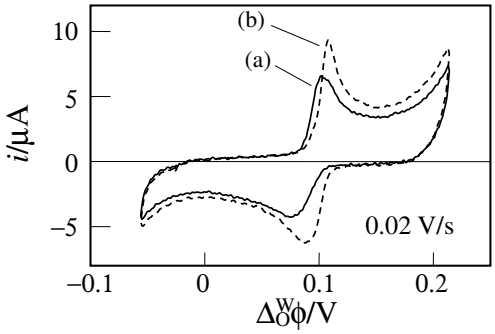


Fig.2 Cyclic voltammograms at the 5 mM dibenzo-18-crown-6, 0.1 M $(C_4H_9)_4N^+$ $(C_4F_9SO_2)_2N^-$ (DCE) | 0.5 mEq/L (a) crude product and (b) reference εPL, 0.1 M CH_3COOH, 0.05M $MgSO_4$ (W, pH 3.0) interface.

1) *J. Electroanal. Chem.*, **2018**, *820*, 97.

©The Polarographic Society of Japan

1G5　フルクトース脱水素酵素における電子移動経路の解明

([1]京大院農・[2]京大産官学連携本部)
○宋和 慶盛[1]・鈴木 洋平[1]・加納 健司[2]・北隅 優希[1]・白井 理[1]

【緒言】

酵素反応と電極反応が共役した反応を酵素電極反応と呼称する．その中でも，人工酸化還元物質であるメディエータを用いることなく，酵素自身が直接的に電極と電子移動する反応系は，「直接電子移動（DET : Direct Electron Transfer）型酵素電極反応」として知られている．本反応は，メディエータに起因する系の複雑化，熱力学的エネルギーロス，毒性や環境負荷などを回避できる理想的な反応系であり，第三世代型バイオセンサなどへの展開が期待されている．特に，本研究で取り扱う酢酸菌由来の膜結合型フルクトース脱水素酵素（FDH）は，10 mA cm^{-2} を超える非常に大きい DET 型触媒電流を観測した実績のある酵素であり，その高効率な DET 型反応特性や電子移動経路に多くの注目が集まっている．

FDH は，フルクトース酸化触媒部位である FAD を持つ L サブユニット（FdhL），電子伝達を担う３つのヘム *c* と膜結合領域を持つ C サブユニット（FdhC），酵素発現機能を担う S サブユニット（FdhS）からなるヘテロトリマー（140 kDa）である．これまで，FdhC に含まれる３つのヘム *c* 軸配位子に相当するアミノ酸残基に変異導入し，ヘム *c* の酸化還元電位を変化させる試みが行われてきた．当該変異体などに関する生物電気化学的検討によって，FDH の生体内代謝や DET 型反応における電子移動経路が推定されてきた（図１）[a]．一方，FDH の立体構造が不明であるため，電子移動経路や DET 型反応において電極反応部位として機能するヘム *c* の特定には至っていない．そこで，本研究では，構造解析／予測手法を活用し，FDH の電子移動経路の解明を目指した．

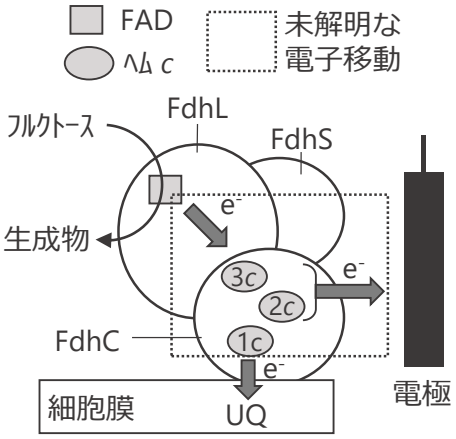


図１：FDH の電子移動経路（推定）
FdhC のアミノ酸配列の N 末端から順番にヘム 1*c*, 2*c*, 3*c* と命名した

【方法と結果】

構造解析／予測手法で得らえたデータに基づき，補酵素である FAD や３つヘム *c* 間の電子移動距離を算出した．また，分光電気化学的手法によって決定した各補酵素の酸化還元電位を用い，電子移動経路の解明を試みた．当日は，DET 型反応経路に関する考察なども含めた生物電気化学的検討結果を発表する予定である．

a) T. Adachi, Y. Kaida, Y. Kitazumi, O. Shirai, and Kano, K. *Bioelectrochemistry*, **129**, 1 (2019)

©The Polarographic Society of Japan

1G6

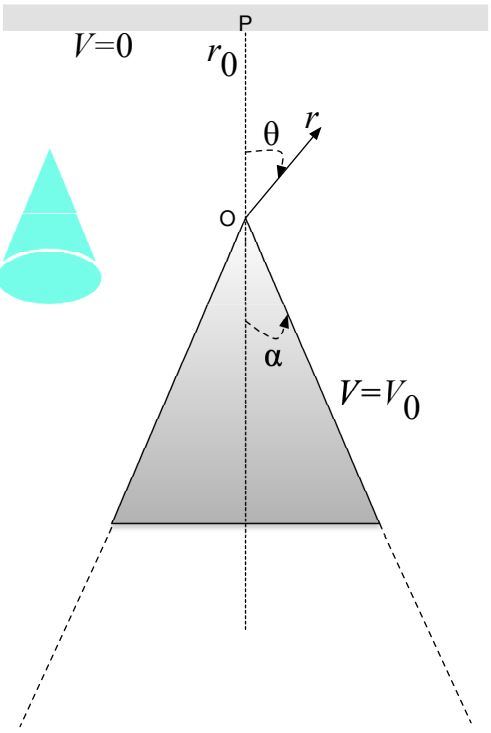
円錐状電極先端での電場集中と電極反応速度

（[1] 甲南大理工, [2] 京大 RISING3, [3] 佐賀大理工）○山本雅博[1]・ 加納健司[2]・ 富永昌人[3]

【緒言】表面粗さが大きい系においては，その表面積の増加だけにとどまらず，鋭利な電極先端での電場集中等の効果により電極反応速度が増加している可能性を以前報告した。[1] 以前の報告では，平面が折れ曲がった凹凸の形状にし，その直線上突起および窪みでは，数値計算ではなく，ポアソン方程式の解析階を求めて，突起先端の電場がフラットな平面に比べてどの程度増強されるのかを求めた。本研究では，この解析を円錐上の電極の突起先端に適用することを行う。マイクロニードルアレイや共同研究者がおこなっているカーボンナノチューブ先端での電極反応の解析に応用できるもの期待される。

【モデル】下図に，円錐（直円錐）電極（作用極）の座標系を示す。円錐の頂点を原点 O として，距離 r_0 のところに無限に広がった平面電極（対極）があり，そこでの電位は $V=0$ とする。円錐の半頂角を α とし，円錐表面の電位は $V=V_0$ であるする。原点からの距離を r, 直円錐の母線からの角度を θ とする。円錐表面は，θ = π-α で定義される曲面となる。

【定式化】いま電荷は円錐電極表面上にのみ存在し，作用極と対極の間には比誘電率 ε の無構造誘電体があり，電解質は存在しないとする。このモデルでは電気二重層は正確に求められないが，電場集中の描像は得られると考えた。V の r,θ を変数としてラプラス方程式を解くことになるが，頂点近傍では，$V(r,\theta)=V_0+\sum A_\nu r^\nu P_\nu(\cos\theta)$ とあたえられる。ここで $P_\nu(\cos\theta)$ $^\nu$は ル ジ ャ ン ド ル 関 数 で $P_\nu(\cos\theta_0)=0 \quad (\theta_0=\pi-\alpha)$ の条件をもつ。Chung らは，円錐の頂点付近と頂点から離れた領域を接続することによって，半頂角 42.9° の円錐に対して係数 A_ν を求めた。[2]彼らの結果から円錐表面での電場 E_θ の r 依存性もとめ，ガウスの法則から表面電荷を求める。具体的な結果は当日報告する。



【参考文献】 [1]山本，加納，日本分析化学会第67年会予稿集G1010(2018年,東北大) [2] M. Chung, P. H. Cutler, T. E. Feuchtwang, N. M. Miskovsky, *J. De Physique*, **C9** 145-152, (1984)

©The Polarographic Society of Japan

2G1　塩と溶媒双極子との相互作用による二重層静電容量の塩効果

○青木幸一（電気化学博物館）、Ridong He（福井大）、陳 競鳶（福井大）

緒論　二重層静電容量(DLC)は、Gouy-Chapman 理論をはじめとするイオンの不均一分布によって引き起こされる、と考える学派がある。しかしイオン分布の不均一性は、実験結果である DLC の塩濃度依存性、直流電位依存性および周波数分散を説明できない。我々は、DLC が溶媒双極子の電極における微視的配向によって引き起こされ、それが塩との相互作用によって変わると考えている。本研究では、その証明として、塩濃度と種類による DLC の変化を測定した。

実験　8 種類の塩 HCl, LiCl, NaCl, KCl, $NaNO_3$, KNO_3, $CsNO_3$, NaOH の濃度を幅広く変えて、交流法により周波数分散を含めた DLC を測定した。

結果　すべての測定において、周波数分散は $C = C_1 f^{-\lambda}$ の形となり、1Hz における値 C_1 を代表値として解析した。C_1 は塩濃度 c に一次で増加し（GC 理論では $c^{1/2}$ に比例）、高濃度では一定になった（図 1）。Stern モデル（$1/C$ の $c^{-1/2}$ に対する一次関係）は不成立だった（図 1 挿入）。塩と溶媒双極子との相互作用によって配向度が変わると考え、配向の分配関数を求め、DLC に相当する配向度の平均値の式を導出した。Langmuir 型になった。相互作用エネルギー u は、粘性の塩効果である B 係数（$\eta/\eta_0 = 1 + Bc$）と明白な線形相関があった（図 2）。つまり DLC の塩による変化は、GC 理論などによる静電相互作用ではなく、イオン―溶媒相互作用である。

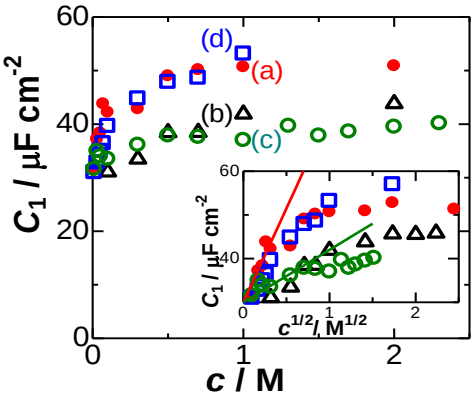


図 1. Variations of the capacitances at f = 1 Hz with concentrations, c, of (a) NaOH, (b) LiCl, (b) KCl and (c) KNO_3, where values of C_1 is normalized to the averaged value, 30 μF cm^{-2}. The inset is plots of C_1 against $c^{1/2}$ of the type of the GC theory.

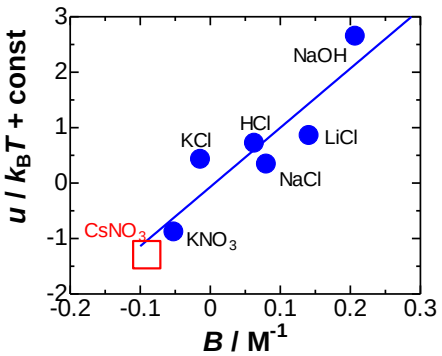


図 2. Dependence of u/k_BT obtained from the plots of the inverse of the ionic component against 1/c on the viscosity B-coefficients, where no value of u/k_BT for $CsNO_3$ was determined explicitly.

©The Polarographic Society of Japan

2G2　直接電子移動型酵素電極反応に基づく多孔質電極内部の物質輸送の評価

（京大院農）　北隅優希（きたずみゆうき）・宋和慶盛（そわけいせい）・白井　理（しらいおさむ）

【緒言】酸化還元酵素反応と電極反応の共役反応である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によって増強され、多孔質構造が薄い場合は電極の実表面積の増加に比例して電流が増大する。これは酵素反応が電流を律していることを意味する。そして多孔質構造を厚くすると、電流が一定となり、電極への物質輸送が電流を律するようになる。様々な形状の多孔質電極について検討したところ、多孔質構造内部の物質輸送抵抗が無視できないことが明らかになった [1]。そこで、多孔質電極上でのビリルビンオキシダーゼの DET 型の酸素還元反応における、多孔質電極内の物質輸送を表現するためのモデル構築を行った。

【モデル】球状の微粒子を最密充填することで多孔質電極をモデル化した。電極表面の酵素反応は Michaelis-Menten 型を仮定し、ミカエリス定数に $0.2\ \mathrm{mmol\ dm^{-3}}$ と最大速度 $5\times10^{-7}\ \mathrm{mol\ m^{-2}\ s^{-1}}$ を用いた。また、酵素と電極間の電荷移動は十分速いものとした。基質濃度として $1.2\ \mathrm{mmol\ dm^{-3}}$ と基質の拡散係数として $2.1\times10^{-9}\ \mathrm{m^2\ s^{-1}}$ を用い、回転電極の定常性を表現するために厚さ 10 μm の拡散層を設定して電流密度を計算した。さらに多孔質電極を単純化するために表面に垂直で円形の穴を持つ電極についても同様の検討を行った。

【結果】微粒子の直径 (d) が 10 μm と 40 nm の場合について検討を行ったところ、多孔質構造が十分厚い時の電流密度はそれぞれ 1.3 と $7.6\ \mathrm{mA\ cm^{-2}}$ となった。最密充填の空隙率を満たしながら様々な口径の細孔について検討を行ったところ、それらの電流密度はそれぞれ直径 0.9 μm と 7 nm の孔をもつ電極で再現された。40 nm の微粒子で形成された最密充填構造の空隙における 7 nm は、空隙におけるもっとも狭矮な断面に接する円柱の直径 (図 1) に匹敵し、最密充填構造を自由に通過できる球の直径とみなすことができる。一方で直径が 10 μm の粒子で形成された最密充填構造における 0.9 μm は相対的に小さい。この違いは、細孔が大きい場合には穴に対して垂直な方向の拡散が無視できないことを意味している。以上の検討より、nm オーダーの微細構造を持つ多孔質電極を解析する際には、細孔の最も狭い部分に着目すればよいといえる。

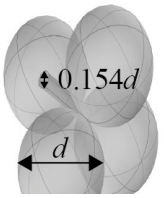


図 1 球に接する細孔の直径

【文献】

1．M. Wanibuchi, Y. Kitazumi, O. Shirai, and K. Kano, *Electrochemistry* **89,** 43 (2021).

©The Polarographic Society of Japan

2G3　脂質二分子膜におけるイオンの分配平衡

（京工繊大院工芸科学）石田尚人（いしだなおと），鎌田和希（かまたかずき），大松照政（おおまつてるまさ），前田耕治（まえだこうじ），○吉田裕美（よしだゆみ）

【緒言】液液界面など異相界面において電荷を有するイオンが分配する場合, ①カチオンとアニオンが電気的に中性な化学種（イオン対など）を生成して膜内に分配すると考えても，②カチオンとアニオンが電気的中性を保ちながら独立して分配すると考えても，平衡論的には等価である。しかし，②の概念に基づくと，３種類以上のイオン性化学種の分配した場合の界面電位や分配比を説明することが容易である。この考え方は, Hung によって水｜有機相界面でのイオン分配理論として提唱された [1]。本研究では，同概念が，中性リン脂質から構成される脂質二分子膜においても成立することを，リポソーム抽出実験 [2] やジャイアントベシクルにおける膜透過実験に基づいて説明する。

【結果と考察】イオンの脂質二分子膜での挙動を解析するため，広い pH でカチオンとして存在する rhodamine 6G$^+$ （R6G$^+$）をターゲットイオンとした。中性リン脂質からなるリポソームを用いて R6G$^+$ の見かけ上の分配定数（*R*）を，リポソーム膜への捕捉量から見積もったところ， Fig. 1 に示すように，*R* は共存するアニオン（X$^-$）の濃度と種類に依存した。このことは，R6G$^+$ が X$^-$ とともに脂質二分子膜に分配していることを示唆している。一方，液液界面に形成したリン脂質単分子膜を用いて，脂質二分子膜表面への R6G$^+$ の吸着を調査したところ， X$^-$ は影響しないことを確認した [2]。したがって，リン脂質二分子膜における R6G$^+$ の分配・吸着平衡は，Fig. 2 のように表すことができる [2]。実際に，R6G$^+$ と X$^-$ が Fig. 2 のようにリン脂質二分子膜を透過するかどうかを，数十 μm からなるジャイアントユニラメラベシクル（GUV）を用いた共焦点蛍光顕微鏡観察によって確認した。R6G$^+$は，X$^-$ の種類や濃度に依存して膜透過した。さらに，R6G$^+$は X$^-$ の濃度勾配によって GUV 内部水相に濃縮されることも見出した。

[1] L.Q. Humg, , *J. Electroaal. Chem.,* **115** (1980) 159，[2] K. Murakami et al., *Langmuir*, **32** (2016) 10678.

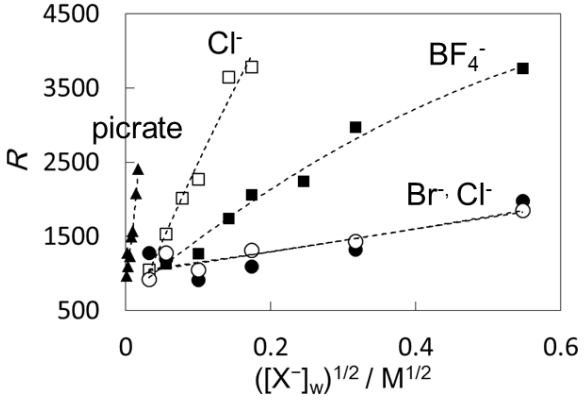


Fig. 1. Dependence of apparent distribution ratio, *R,* of R6G$^+$ on the concentration of the coexisting anion, X$^-$.

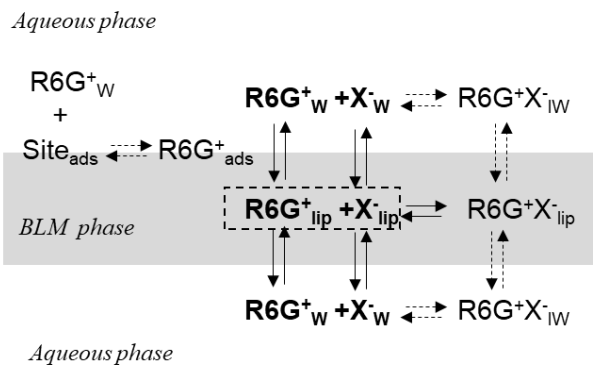


Fig. 2. Adsorption and distribution equilibria of R6G$^+$ at the bilayer lipid membrane

©The Polarographic Society of Japan

2G4　量子ドット／MOF 複合体の光エネルギー移動

（阪大院工）○上松 太郎・熊谷 康平・鳥本 司・桑畑 進

【緒言】金属有機構造体（MOF）は、結節点（ノード）となる金属イオンどうしを多座配位子リンカーで結合した配位高分子である。1999 年の報告後、細孔サイズの設計自由度の高さに注目が集まり、空間部分を利用するガス吸着や分離技術が相次いで報告された。一方、発光特性を有する分子リンカーを用いると、発光性 MOF を得ることが可能である。リンカー分子が一定の間隔と方位で配列し、特異な光学的性質を示すことが報告された。我々のグループは光機能材料の一つである量子ドットの表面を安定化する配位子と、MOF 構造中に含まれるリンカー配位子との類似性に着目し、両者の直接結合による複合化を試行した[1]。本研究は、MOF の光機能を利用した機能性複合材料の創製を目指し、紫外励起によって青色発光を示す IRMOF-3 を量子ドットの周囲に被覆することで、エネルギー移動による発光挙動の変化を観測した[2]。

【実験】既報に従って赤色発光する CdSe/CdS/ZnS コア／マルチシェル量子ドットを合成し、表面配位子をピリジンに交換した。DMF 中で 2-アミノテレフタル酸および酢酸亜鉛を滴下混合することで、量子ドットが IRMOF-3 に内包されたコア／シェル型複合体を得た。

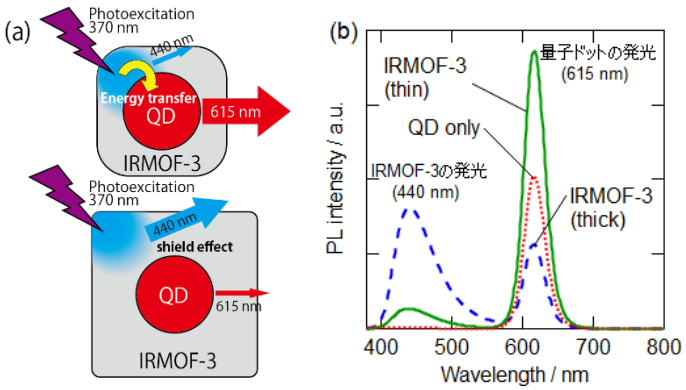


図 1．(a) 青色発光する IRMOF-3 と赤色発光する量子ドットの複合体の模式図 (b) 対応するサンプルのスペクトル。IRMOF-3 の層厚が薄い場合には 量子ドットへのエネルギー移動が生じて赤色発光が増加する（緑線）一方で、IRMOF-3 が必要以上に厚くなると遮蔽効果が強くなり、赤色発光は減少する（青線）。

【結果】　図 1 は赤色量子ドットを被覆する IRMOF-3 の膜厚の違いによる発光スペクトルの違いを示している。IRMOF-3 層の厚さがおよそ 5 nm よりも薄い場合、IRMOF-3 の青色の励起エネルギーがフェルスター型エネルギー移動によって量子ドットを励起し、赤色発光が強くなる（赤点線→緑実線）。しかし、IRMOF-3 層の厚さがそれ以上に増加すると、励起光が量子ドットに到達しなくなって発光強度が減少した（青破線）。

(1) Kumagai, K.; Uematsu, T.; Torimoto, T.; Kuwabata, S., *CrystEngComm* **2019,** *21*, 5568–5577.

(2) Kumagai, K.; Uematsu, T.; Torimoto, T.; Kuwabata, S., *Chem. Mater.* **2021,** *33* (5), 1607–1617.

©The Polarographic Society of Japan

一般講演

口頭発表（学生）

1S1~1S7, 2S1~2S4

©The Polarographic Society of Japan

1S1　参照電極からの溶出物による酵素電極活性低下に対する基礎的検討

（京大院農）　○槇塚太紀・宋和慶盛・北隅優希・白井　理

【緒言】酸化還元酵素による触媒反応と電極反応が共役した反応を「酵素電極反応」と呼ぶ．本反応を活用し，対象物質を電気化学的に定量するデバイスが電気化学バイオセンサである．本デバイスでは，作用電極として酵素を修飾した酵素機能電極を用い，参照電極として Ag|AgCl 電極を用いることが多い．Ag|AgCl 電極を用いた場合，溶出する Ag^+の影響が懸念される．特に実用の場面では，試料液量が微量になるため液絡を構築できず，酵素機能電極と参照電極が近接し，参照電極からの溶出物の影響が大きくなると予想される．実際に，Ag|AgCl 電極からの溶出物の影響で酵素活性が低下し，センサの性能が劣化するという課題が報告されている [1]．そこで，本研究ではビリルビンオキシダーゼ（BOD）による酵素電極反応をモデル系として，Ag^+が酵素活性に与える影響を速度論的に解析し，解析結果に基づいて抑止策を提案する．

【実験】多孔質炭素材料であるケッチェンブラック（KB）と結着材であるフッ素樹脂を混合し，炭素スラリーを調製した．本スラリーを，グラッシーカーボン（GC）電極上に塗布することで，KB/GC 電極を作製した．その後，BOD 溶液を KB/GC 電極上に滴下し，BOD を電極に吸着させることで，BOD 修飾電極を作製した．本電極を作用電極とし，回転電極法を用いて電気化学測定を行った．

【結果】BOD 修飾電極に 0 V vs. Ag|AgCl|sat. KCl を印加すると，酸素の四電子還元に伴う定常的な触媒電流が得られた．本測定系に $AgNO_3$ を添加し，触媒電流の時間変化を記録した結果を図 1 に示す．$AgNO_3$ を添加した時刻（t）を 0 s とし，そのときの触媒電流によって規格化した電流（i_{norm}）を示している．$AgNO_3$ の添加量に応じて触媒電流の減少が促進したことから，BOD が Ag^+により阻害を受けたと判断した．なお，$AgNO_3$ 添加前後の可視吸収スペクトルを比較したところ，BOD の電極反応部位である type I Cu に起因する 600 nm の吸収が消失していたため，本領域への Ag^+の結合が阻害の主要因だと考えた．そこで，BOD と Ag^+の結合に対し一次反応を仮定した速度論的解析を実施し，図 1 に示す回帰曲線を得た．本解析結果から，500 s 後の活性低下を 5%以下に抑止するためには，Ag^+濃度を 10^{-7} M 程度に抑える必要があると判明した．講演では，Ag^+が難溶性塩を形成する特性を利用することで溶液中の Ag^+濃度を 10^{-7} M 以下に抑え，触媒電流の低下を抑えた結果についても併せて報告する．

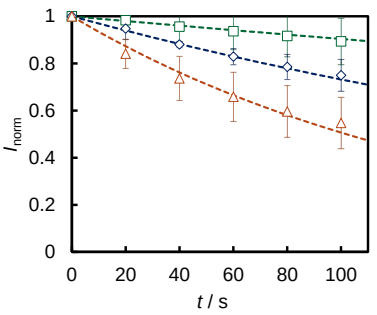


図 1　Ag^+が触媒電流に与える影響
緑四角，青四角，赤三角における Ag^+の終濃度はそれぞれ 2, 5, 10 μM
各点線は非線形回帰分析によって最適化した曲線を示す

(1) Y. Matsui et al., *Anal. Sci.* **34**, 1139 (2018).

©The Polarographic Society of Japan

1S2　Keggin 型ポリオキソメタレートの合成経路に関する研究

（[1] 神戸大院理・[2] 理研 R-CCS）○石上 快[1]・大堺 利行[1]・中嶋隆人[1,2]・枝 和男[1]

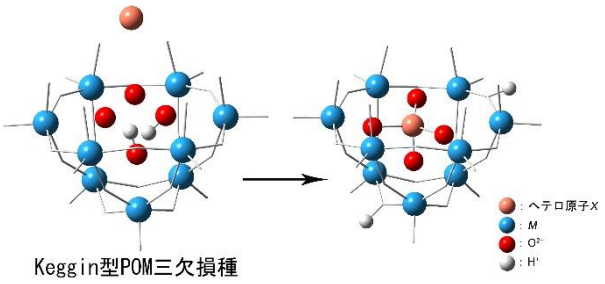


図 1. Keggin 型 POM にヘテロ原子を入れる経路
（一部の酸素原子と水素原子を省略）

【緒言】Keggin 型ポリオキソメタレート(POM)は球状の$[M_{12}O_{36}]^{0}$ (M＝Mo, W などの前期遷移金属元素)の酸化物の殻の中にヘテロ原子 X^{z+}のオキソアニオン$[XO_4]^{-8+z}$ を閉じ込めた構造を持つ多核金属酸クラスターである。これらはプロトン移動を伴う多電子移動反応を触媒する物質となることが期待されており、我々は新規 Keggin 型 POM の合成を目指し、Keggin 型 POM の生成反応を調べている。Keggin 型 POM の生成経路として、ヘテロ原子の周りに Keggin 型骨格を組上げる経路と組上がった Keggin 型骨格にイオン交換によりヘテロ原子を入れる経路が考えられる。本研究では、組み上がった Keggin 型 POM 三欠損種へのイオン交換による新規ヘテロ原子の導入反応（図 1）を第一原理電子状態計算により調べた。この反応の最小エネルギー経路とそれに及ぼすヘテロ原子や誘電率の効果について報告する。

【実験】X＝Cd^{2+}[78]*, Zn^{2+}[60]*, Cu^{+}[60]*, In^{3+}[62]*, Sn^{4+}[55]* ; M＝W の系を計算対象とし、密度汎関数法計算と Nudged Elastic Band (NEB)法を用いた反応経路計算を行った。計算には NTChem を用い、計算レベルはωB97XD/Def2-SVP とした。COSMO 法により、真空下、水(25℃)溶媒中、および水(120℃)溶媒中での誘電率の効果を計算に組み込んだ。なお、W 原子、Cd 原子、In 原子、Sn 原子には相対論効果が織り込まれた有効内殻ポテンシャルを使用した。構造最適化には NTChem と連結した DL-Find を利用した。　*：[ ]内は四配位時のイオン半径/ pm

【結果】ヘテロ原子が Keggin 型三欠損骨格に入る前の出発構造と入った後の最終構造について構造最適化を行い、二つの構造を繋ぐ反応経路をイメージ数 5 での NEB 法により探索した。いずれの系でも骨格外のヘテロ原子が Keggin 型骨格の中心に移動し XO_4 を形成するとともに骨格内部にあった二つのプロトンが骨格外に移動した。各系の反応の最小エネルギー経路を図 2 に示す。経路中のエネルギー障壁は最大でも 100 kJ·mol^{-1} 以下であり、反応を進められる可能性が示された。発表では誘電率の効果についても報告する。

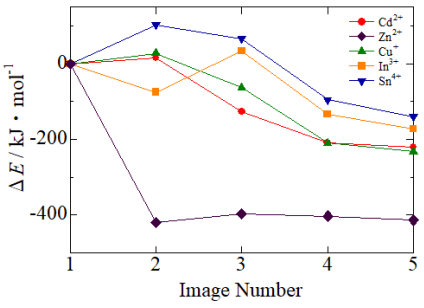


図 2. 真空下での種々のヘテロ原子 X における最小エネルギー経路

©The Polarographic Society of Japan

1S3　イオン液体|水界面に吸着させた 1D ナノカーボンへの金ナノファイバーの還元析出

（京大院工）○神谷一平・横山悠子・作花哲夫・西　直哉

【緒言】1 次元 (1D) 構造のナノカーボン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]。本研究では、1D ナノカーボンの IL|W 界面における物理吸着を利用して、金ナノファイバーと 1D ナノカーボンが結合した新規の次元構造を持ったコンポジット (1D/1D コンポジット) を作製することを目的とした。

【実験】1D ナノカーボンには、カーボンナノチューブ (CNT) と、フラーレンナノウィスカー (FNW) を用いた。IL には、疎水性イオン液体である trioctylmethylammonium bis(nonafluorobutane-sulfonyl)amide ($TOMAC_4C_4N$) を用いた。IL 相に還元剤である tri-p-tolylamine (TPTA, 40 mmol/kg) を溶解させ、W 相には CNT もしくは FNW の分散液を用い、IL-W 二相系を 2 日間静置し、1D ナノカーボンを界面に吸着させた。上相の W 相である分散液を $AuCl_4^-$ (10 mM) を含んだ HCl 溶液 (0.1 M) に置換し、IL (0.3 mL) と W (1.2 mL) の二相系を 1 日間静置し、コンポジットを作製した。生成物の構造を走査型電子顕微鏡 (SEM) で分析した。

【結果】CNT の場合の SEM を Fig. 1 に示した。CNT には予想通りに金ナノファイバーが付着していたが、先端が樹枝状構造である金マイクロアーチン [2] も付着していた。界面の W 側の金構造や、構造の時間変化を調べたところ [3]、反応メカニズムは以下のように考えられる。第一段階では、電子伝導性を持つ CNT [4] が、IL|W 界面において、IL 側の TPTA（還元剤）から W 側の $AuCl_4^-$へと電子を運ぶことで、CNT の W 側で金ナノ粒子が析出する。また、電荷補償のために $AuCl_4^-$が W から IL へイオン移動 (IT) する (Fig. 2a) 。第 2 段階では、界面の W 側で $AuCl_4^-$の供給が拡散により制限されることで、金ナノ粒子がデンドライト成長し、金マイクロアーチンが生成する (Fig. 2b) 。第 3 段階では、IL 側で $AuCl_4^-$が還元されて金ナノファイバーが析出する (Fig. 2c) 。その結果 IL|W 界面に吸着した CNT の W 側と IL 側で異なる金構造を持つヤヌス型コンポジットが生成した。

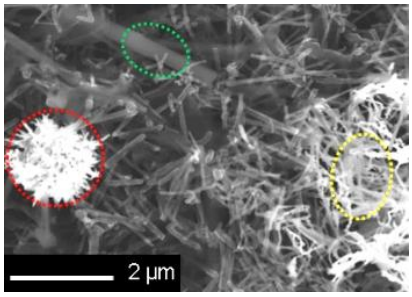


Fig. 1 SEM image of Janus-type composites. The green, red, and yellow circles represent CNT, Au microurchins, and Au nanofibers, respectively.

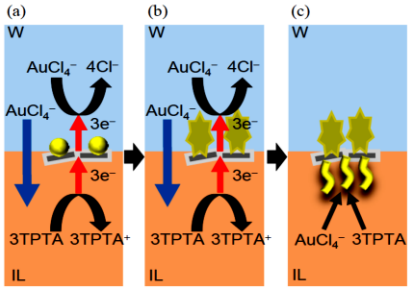


Fig. 2 Formation mechanism of Janus-type composites.

FNW では、生成物は予想通り、金ナノファイバーが FNW に付着した構造であった (Fig. 3) 。金マイクロアーチンが析出しない理由は以下の通りである。FNW の導電性 [5] が CNT の導電性よりも低いために、FNW が IL|W 界面において、IL 側の TPTA から W 側の $AuCl_4^-$へと電子を運ぶことができない。そのため、FNW の W 側で金が析出しない。その結果、金マイクロアーチンが析出しない。そして、FNW の IL 側で析出した金ナノファイバーのみが FNW に付着している構造が得られると考えられる。

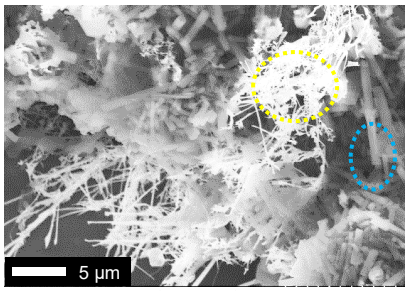


Fig. 3 SEM image of Au nanofiber/FNW composites. The blue and yellow circles represent FNW, and Au nanofibers, respectively.

[1] N. Nishi et al., *Chem. Commun.*, 51 (2015) 13638. [2] N. Nishi et al., *Langmuir*, 34 (2018) 2441. [3] I. Koya et al., *Langmuir*, 37 (2021) 9553. [4] P. S. Toth et al., *Electrochem. Commun.*, 50 (2015) 6. [5] K. Miyazawa et al., *Surf. Interface Anal.*, 35 (2003) 117.

©The Polarographic Society of Japan

1S4　シャープペンシル芯を電極として用いたポーラログラフィーによるゼロ電荷電位測定

（[1]信州大院総合理工・[2]信州大理）　○熊野（くまの）　勇介（ゆうすけ）[1]・岡田（おかだ）　拓也（たくや）[1]・巽（たつみ）　広輔（ひろすけ）[2]

【緒言】電気化学測定における固体電極は現在様々な種類のものが汎用されているが、かつて用いられた水銀電極と比較して、測定中に電極表面を更新することが困難という欠点がある。そのため、電極表面を更新しながらの計測は、固体電極ではあまり検討されてこなかった。当研究室ではこれまでに、シャープペンシル芯電極を試料溶液中で切断し電極表面を更新しながら電流−電位曲線を測定する方法を開発してきた。この方法では、電極表面電荷を取り去ることが出来るため、充電電流の絶対値も測定可能である。本研究では、シャープペンシル芯｜各種電解質溶液界面の充電電流測定に基づき、ゼロ電荷電位（E_{pzc}）の評価を行った。

【実験】パイロット社のシャープペンシル芯 Neox Graphite（2H、直径 0.3 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（アイプラス、XPUT103、ぺんてる）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。ジルコニア製のナイフと、シャープペンシル末端ボタンをプレートにより連動させ、芯の延長と切断が同時に行なえるようにした。この装置を用いて、ハロゲン化カリウム水溶液の種類と濃度を変化させ充電電流測定を行った。

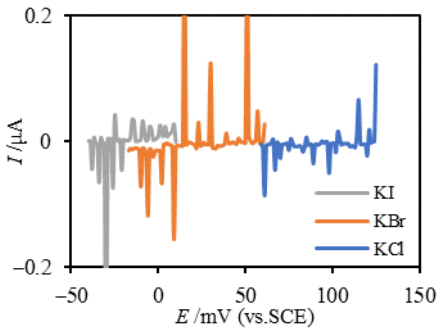


図 1. 0.1 M KI, KBr, KCl 水溶液についての充電電流測定。掃引速度 1 mV s^{-1} 。電極更新周期 5 s 。

【結果】0.1 M KI 水溶液について、シャープペンシル芯を切断しながら電流-電位曲線を記録したところ、電極表面の更新により新たに形成される電気二重層から与えられるピーク状の充電電流が測定された。この充電電流の符号が逆転する点をゼロ電荷電位 E_{pzc} と見なして $E_{pzc} = -13$ mV を得た。同様に、0.1 M KBr、KCl 水溶液についても測定を行ったところ、E_{pzc} はそれぞれ +29 mV 、+104 mV であった。また、0.01 M から 1 M の KI 水溶液の測定では濃度の上昇とともに E_{pzc} の負電位へのシフトが確認された。

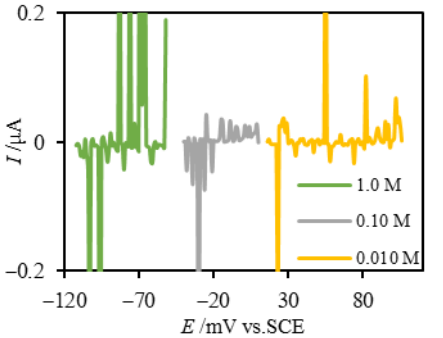


図 2. 0.010 M , 0.10 M , 1.0 M KI 水溶液についての充電電流測定。掃引速度 1 mV s^{-1} 。電極更新周期 5 s 。

©The Polarographic Society of Japan

1S5　イオン分配を考慮した脂質二分子膜イオン透過理論の実験的検証

（京工繊大院工芸科学）○大松照政（おおまつてるまさ）・堀貴翔（ほりきしょう）・石田尚人（いしだなおと）・前田耕治（まえだこうじ）・吉田裕美（よしだゆみ）

【緒言】脂質二分子膜 (BLM) を介したイオン透過の理解は，生体膜における物質輸送や薬物動態を理解する上で重要である．これまで，細胞膜を介したイオン性分子の透過は，イオン性分子単体が膜内に分配，拡散することによって生じると考えられてきた．しかし，同機構では，イオン性物質の膜透過が共存する対イオンの影響を受けることを説明することができない．これに対し，イオン性分子が共存する対イオンとともに膜透過する機構（イオン対分配モデル）が提案されたが [1,2]，脂質二分子膜へのイオン性分子と対イオンの分配定数が実測されておらず，同機構を実験的に検証するまでには至っていない．本研究では，イオン性分子と共存イオンの脂質二分子膜への分配定数をリポソーム実験によって実測し，同分配定数を用いてイオン対分配モデルに基づいた膜透過理論を実証する [3].

【結果と考察】イオン対分配モデルに基づいて，膜電位に対するイオンの膜透過速度に関する理論式を導いた．理論式の誘導では，①カチオンとアニオンが分配定数にしたがって脂質二分子膜内部に分配する，②水相から膜への移動速度と膜から反対側水相への移動速度は等しい（膜内イオン濃度は変化しない），③水相｜膜界面でのイオン移動速度はバルクの拡散に律速された定常電流で表す，④膜電位は Nernst 式にしたがった二つの水相｜膜界面電位の和，と仮定した．イオン性蛍光物質である rhodamine 6G$^+$ (R6G$^+$) の脂質二分子膜透過速度を，膜透過電流-蛍光強度同時測定法 [4] によって評価し，R6G$^+$ の膜透過速度に対する共存対イオン（X^-: Br^-, BF_4^-, ClO_4^-）の影響を調査した．一方，リポソーム抽出法 [5] によって R6G$^+$ と X^- の水｜脂質膜間の分配定数を見積もった．Fig. 1 は，分配定数から計算された R6G$^+$ と X^- の膜内イオン濃度（C_{BLM}*）に対して，膜透過電流の振幅（ΔI）をプロットしたものである．X^- の種類や濃度が異なる場合であっても，ΔI は C_{BLM}* に対して直線関係を示した．実線は理論式から見積もった理論値を示しているが，ΔI はこの理論値の絶対値ともよく一致した．以上の結果は，イオン分配モデルに基づいた膜透過機構が成立することを示している．

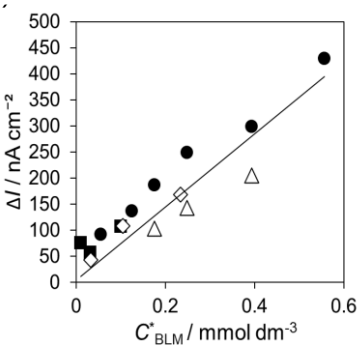


Fig. 1 Dependence of the transmembrane currentdensity amplitude (ΔI) on the ionic concentration in the BLM phase (C^*_{BLM}) [3]. ●: R6GCl (10 μmol dm^{-3}), $NaBF_4$ (1, 5, 10, 20, 50, and 100 mmol dm^{-3}); △: R6GCl (1, 2, and 5 μmol dm^{-3}), $NaBF_4$ (100 mmol dm^{-3}); ◇: R6GCl (1 μmol dm^{-3}), $NaClO_4$ (1, 10, and 50 μmol dm^{-3}); ■: R6GCl (10 μmol dm^{-3}), NaBr (1, 10, and 100 mmol dm^{-3})

[1] O. Shirai et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn*. **69** (1996) 3151

[2] K. Kimura et al., *J. Electroanal. Chem.*, **779** (2016) 131.

[3] O. Terumasa et al., *BBA-biomembranes,* **1863(11)** (2021) 183724

[4] O. Terumasa et al., *Analyst*, **145** (2020) 3839.

[5] K. Murakami et al., *Langmuir*, **32** (2016) 10678.

©The Polarographic Society of Japan

1S6　大気圧プラズマ｜水溶液界面を横切る電流の滴下水溶液による測定

([1] 京大院工・[2] 北大院工)
○井下壮一郎[1]・横山悠子[1]・西　直哉[1]・佐々木浩一[2]・作花哲夫[1]

【緒言】大気圧プラズマは大気圧下で低温の反応場を提供できるため、水溶液と接することが可能である。プラズマ(P)｜水溶液(W)界面では、プラズマ中の電子やラジカルといった活性種と水溶液中の酸化還元種とで、多様な反応を進行することが知られている[1]。しかし、先行研究においては P｜W 界面を含む電気化学反応回路とプラズマ生成回路が同一であるため、電気化学的に反応の詳細を調べることは不可能であった。そこで、本研究では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 界面を流れる電流の測定を試みた。プラズマによる水溶液の蒸発の影響を少なくするため、注射器の先端から水溶液を滴下することで水滴をプラズマ中を通過させ、滴下過程の電流変化と水滴の大きさの同時測定を行った。

【実験】滴下測定のセットアップを図 1 に示す。W 相として 50 mM KCl 水溶液を注射針の先端からプラズマに接するように懸垂して P｜W 界面を形成させ、その後滴下した。注射針先端はプラズマ上端から 2 mm 上部に調整し、接続したシリンジポンプから等速で水溶液を押し出して液滴の落ちるタイミングを一定にした。W 相には注射針（SUS304, 対極)、P 相には Pt 線（対極）を用いて P|W 界面を流れる電流をオシロスコープで測定した。また同時に液滴の大きさを測定するため、He/Ne レーザーを液滴に照射し、散乱によるレーザー光強度の減衰をフォトダイオードで測定した。

【結果】図 2 に測定結果を示す。レーザーの透過光強度（青線）が小さいほど液滴の投影面積が大きいことを示しており、透過強度は液滴の成長過程では小さくなり、落下すると大きくなる。測定電流（赤線）を見ると、液滴が落下するタイミングで正の電流が流れていることが確認できた。

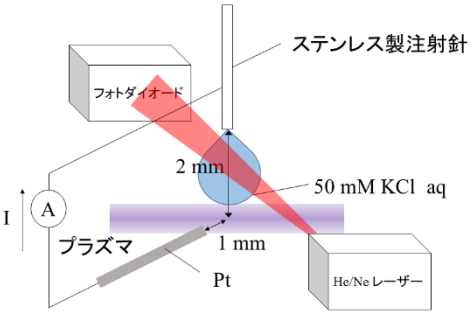


図 1. 水溶液滴下によるプラズマ｜水溶液界面の電流とレーザー透過強度の同時測定。

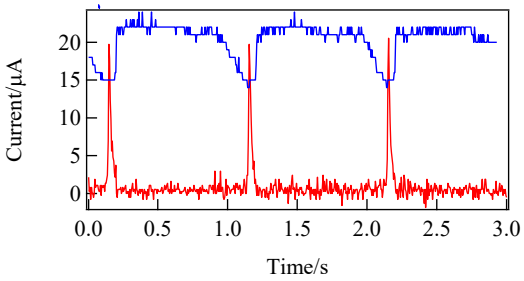


図 2. プラズマ｜水溶液界面を流れる電流とレーザー透過光強度。

[1] P. Bruggeman and C. Leys, *J. Phys. D*, 42 (2009) 053001.

©The Polarographic Society of Japan

1S7　トラックエッチ膜フィルターを母体とする積層型電極システムを用いる尿酸の高感度検出

([1]徳島大院理工・[2]台湾科技大)○藤木壮磨[1]・大石昌嗣[1]・高柳俊夫[1]・Jun-De Zhan[2]・Min-Hsin Yeh[2]・水口仁志[1]

【緒言】トラックエッチ膜フィルター電極は，円筒状真直な無数の孔を持つ厚さが約10 μm のフィルターを母体とした電極であり，電解液をろ過するように通液させながら効率の良い電解が可能で，積ねるだけで多段電極システムを容易に構築できるという特長を持つ。本研究はこの電極システムを用いた尿酸の選択的かつ高感度な検出法の開発を目的とする。すなわち，妨害物質であるアスコルビン酸(AA)分解用の電極と尿酸(UA)検出用電極を積層させたシステムであり，さらに，前者はアミノエタンチオール(AE)，後者はアセチレンブラック(AB)で予め修飾することで，それぞれの役割が促進される。本研究では，この電極システムの尿酸の検出性能について調査した。

【実験】尿酸に対する検出感度は，AB で修飾した尿酸検出用の作用電極 及び対電極を電解液の流れに沿って配置したセル(Fig.1(a))を用いて，電位を 0.1 ~0.6 V で変化させて調査した。尿酸に対する選択性は，AB で修飾した電極(WE2)の上流に AA 分解用のフィルター電極を WE1 として追加したセル(Fig.1(b))を用いて調査した。

【結果】FIA 方式で尿酸を検出した際の検出電位とピーク面積の関係をプロットしたグラフを Fig.2(a)に示す。AB 修飾電極は，裸の Au 電極と比較して尿酸をより高感度に検出でき，線形範囲は 1 ~ 100 μM で検出限界は 0.054 μM であった。AA 分解用電極として，Au 電極，AE で修飾した Au 電極および Pt 電極を比較した結果を Fig.2(b)に示す。AE で修飾した Au 電極を用いた場合，裸の Au や Pt 電極よりも高効率に AA を分解除去できることが確認された。また，Fig.1(b)のセルで，WE1，WE2 ともに 0.4 V とした場合，50 μM の UA と 25 μM の AA の混合試料における UA の回収率はほぼ 100 %となった。本提案手法における AA の分解効率と UA の感度は，ともに試料液の流量に影響を受ける。本講演ではその調査結果についても報告する予定である。

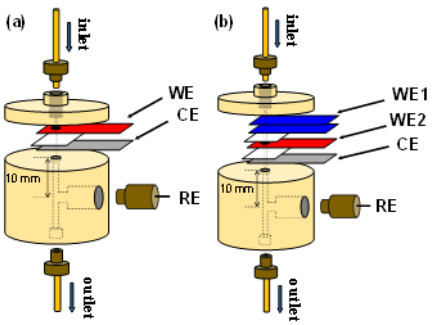


Fig. 1 Structure of the electrochemical detector for the optimization (a) and the selective detection (b) of uric acid.

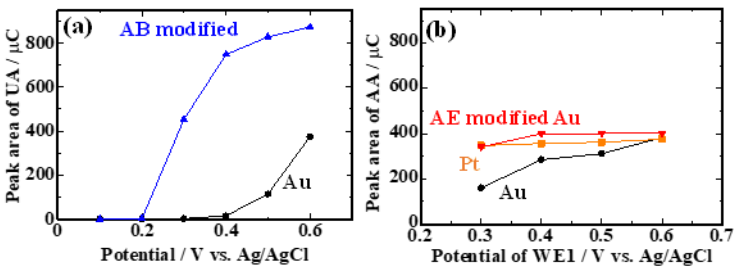


Fig.2 Relationship between potential and peak area for 50 μM uric acid (a) and 25 μM ascorbic acid (b). The electrodes used were bare Au (circle), acetylene-black modified Au (triangle), bare Pt (square), and aminoethanethiol modified Au (inverted triangle). Flow rate: 0.2 ml min^{-1}, carrier: 5 mM phosphate buffer (pH 7.4) containing 0.1 M KCl (a) or 0.1 M KNO_3 (b).

©The Polarographic Society of Japan

2S1　電気化学表面プラズモン共鳴法を用いたイオン液体の電気二重層構造ダイナミクスの解析：イオン構造依存性

（京大院工）○馬場 皓大（ばば ひろまさ）・張 詩偉（ちょう しい）・横山 悠子（よこやま ゆうこ）・作花 哲夫（さっか てつお）・西 直哉（にし なおや）

【緒言】イオン液体（IL）は広い電位窓、イオン伝導性、難燃性などの特長を持ち、次世代二次電池などへの応用が期待されている。IL は界面で構造化し、電位変化に対して緩慢に緩和する。当研究室の先行研究[1-3]では、界面の屈折率変化を鋭敏に検出できる電気化学表面プラズモン共鳴（ESPR）測定を用いて、IL の電気二重層（EDL）構造の緩慢緩和過程を追跡した。先行研究で用いた IL、[TOMA$^+$][C$_4$C$_4$N$^-$]と[C$_4$mim$^+$][C$_1$C$_1$N$^-$]（TOMA$^+$: trioctylmethylammonium, C$_4$mim$^+$:1-butyl-3-methylimidazolium, C$_n$C$_n$N$^-$: bis(perfluoroalkylsulfonyl)amide）では、緩慢緩和過程の挙動が異なった。電極電位をステップさせると、両者とも Δθ は緩慢にシフトしたが、前者でのみ、緩慢緩和に加えて電位ステップ直後に Δθ の速い緩和が観測された。遅い緩和はイオンの並進、速い緩和はイオンの回転分極にそれぞれ起因すると予想した。本研究では、構成イオンを系統的に変化させた複数の IL を用いて ESPR 測定を行い、EDL 構造ダイナミクスの IL 構成イオン依存性を調べた。

【実験】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。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（Δθ）を測定した。
IL として、カチオンを TOMA$^+$に固定し、アニオンを C$_n$C$_n$N$^-$ (n=1,2,4) とした 3 種類を Ar 雰囲気下で用いた。各イオンの体積および双極子モーメントは量子化学計算により評価した。ESPR 測定では、電位を 0.0 V から−1.2 V にステップし 300 s 保持、0.0 V にステップし 1000 s 保持を繰り返し、Δθ の経時変化を測定した。

【結果】Fig.1 に、t=0 で電位ステップさせた後の Δθ の経時変化を示した。電位ステップ直後 0.2 s 以内の Δθ の速い緩和は、正ステップ (Fig.1a) では 3 種類の IL すべてで観測された。正ステップ前の電位（−1.2 V）ではカチオンである TOMA$^+$が電極表面に集まっており、速い緩和は双極子モーメントの大きい TOMA$^+$の回転分極によると考えられる。しかし、速い緩和の大きさは 3 種類の IL で異なり、C$_n$C$_n$N$^-$の n が大きく、より双極子モーメントが大きいアニオンの IL ほど、速い緩和は大きくなった。このことから C$_n$C$_n$N$^-$も協奏的に回転分極に寄与していると考えられる。負ステップ (Fig.1c) では、速い緩和は[TOMA$^+$][C$_4$C$_4$N$^-$]でのみ観測された。負ステップ前の電位（0.0 V）ではアニオンである C$_n$C$_n$N$^-$が電極表面に集まっており、双極子モーメントの大きい C$_4$C$_4$N$^-$でのみ速い緩和がみられたことを意味する。これらの実験結果から、速い緩和は電極表面のイオンの回転分極により生じ、イオンの双極子モーメントが大きいときに顕著になることが示唆される。遅い緩和は、Fig.1b の正ステップではすべての IL で数百秒スケールであった。時定数は[TOMA$^+$][C$_2$C$_2$N$^-$]で最大であり、アニオンサイズと単純な関係にはなかった。Fig.1d の負ステップでは、遅い緩和は 100 秒以内に収束した。すべての IL で正ステップよりも時定数が小さく、時定数はアニオンサイズの順と一致した。速い緩和はイオンの双極子モーメントに相関がある一方で、遅い緩和は必ずしもイオンサイズに依存しないことがわかった。

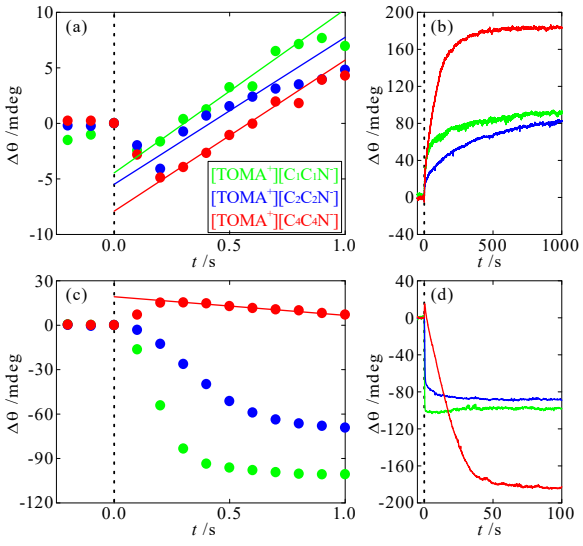


Fig.1. 電位を (a,b)正、(c,d)負にステップさせた後の Δθ の経時変化. (a,c)はステップ直後 1 s の Δθ 変化.

【参考文献】[1]N. Nishi et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15 (2013) 11615.　[2]S. Zhang et al., *J. Chem. Phys.*, 153 (2020) 044707.　[3]S. Zhang et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 23 (2021) 13905.

©The Polarographic Society of Japan

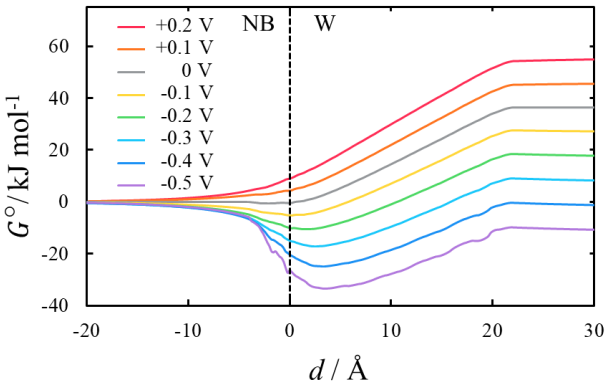
2S2　非ボルン型溶媒和モデルによるイオン性界面活性剤の油水界面吸着の理論的予測

（神戸大院理）　○山内厚毅（やまうちあつき）・柴田杏奈（しばたあんな）・御前友宏（みさきともひろ）・枝　和男（えだかずお）・大堺利行（おおさかいとしゆき）

【緒言】油水界面における分子やイオンの吸着は、様々なコロイド系を理解するうえで重要な現象である。最近、当研究室では、非ボルン型溶媒和モデルを用いて、油水界面を横切って移動する界面活性剤分子の部分的な移動エネルギーを計算することで、中性分子の吸着エネルギーを精度良く見積れることを報告した[1]。本研究では、界面の電気二重層の効果を取り入れることで本手法をイオン性界面活性剤へ拡張し、カチオン性界面活性剤である hexadecyltrimethylammonium（$HTMA^+$）のニトロベンゼン(NB)／水(W)界面での電位依存性吸着について理論計算を行った。

【計算】イオン性界面活性剤の真空中での最適化構造と部分原子電荷を得るために、Gaussian09 による DFT 計算を行った。最適化された構造データをもとに、電荷中心の界面からの距離（d）、界面法線に対する分子の配向角（θ）、分子軸に対する回転角（ω）のパラメータを設定した。さらに、任意の d について最も安定な標準ギブズエネルギー（G^o）および配向（θ および ω）を求めるプログラムを作成し、吸脱着過程をシミュレートした。この際、G^o は化学ポテンシャルと静電ポテンシャルの和とした。なお、化学ポテンシャルは非ボルン型溶媒和モデルを用いて算出し、静電ポテンシャルは、Verwey-Niessen の電気二重層モデルに基づいて界面の電位分布を推定し、吸着種の部分原子電荷と界面近傍の電位を用いて算出した。

【結果と考察】図に異なる界面電位（$\Delta_o^w\phi$）における $HTMA^+$の吸脱着過程でのギブズエネルギー変化を示す。界面電位が正の領域ではギブズエネルギーが極小値を取らず、$HTMA^+$は界面に吸着しないが、負の領域では d = 2～4 Å付近に極小値を取り、正に荷電した親水部を水相側に突き出した状態で界面に吸着することが示された。この計算による $HTMA^+$の電位に依存した吸着特性は、先に垣内ら[2]が報告した界面張力測定による電気毛管曲線が示す実験結果とよく一致した。講演では吸着エネルギーや吸着配向の電位依存性に関するより詳細な解析結果についても述べる。



NB/W 界面での $HTMA^+$の吸脱着過程において理論的に予測されるギブズエネルギー変化。8 つの異なる界面電位($\Delta_o^w\phi$)がかかっている場合。

[1] N. Somekawa, A. Yamauchi, K. Eda, T. Osakai, *Langmuir*, **35**, 11345 (2019).

[2] T. Kakiuchi, M. Kobayashi, M. Senda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 1545 (1988).

©The Polarographic Society of Japan

2S3　酢酸菌由来マルチヘム酵素の直接電子移動型酵素電極反応におけるシアン化物イオン効果の比較

([1] 京大院農・[2] 京大産官学連携本部)
○足立 大宜[1]・宋和 慶盛[1]・北隅 優希[1]・白井 理[1]・加納 健司[1,2]

【緒言】酢酸菌由来の膜結合型脱水素酵素は，活性中心と複数のヘムを有する構造を共通してとっており，酢酸発酵などの代謝過程で有機物を酸化する．その内，一部の酵素は，酵素反応と電極反応を直接的に共役させた直接電子移動（DET）型酵素電極反応を行う．本研究では，アルコール/アルデヒド脱水素酵素（ADH/AlDH）に注目し，両酵素の DET 型反応特性を速度論的に解析した．さらに，ヘムに配位するシアン化物イオン（CN^-）共存下での両酵素の DET 型反応特性の変化を比較した．

【実験】*Gluconobacter oxydans* NBRC12528 株より精製した ADH および AlDH を用い，金電極を作用極として 25 °C，Ar 雰囲気で電気化学測定を行った．

【結果】まず，エタノールを含む溶液に ADH を加えると，電極に吸着した ADH による DET 型エタノール酸化電流が現れた（図 1 破線）．さらに，CN^-共存下では DET 型反応が促進され，電流が増加した（図 1 実線）．電流電圧曲線をランダム配向モデルに基づいて速度論的に解析した結果，CN^-共存下で触媒定数の上昇が示唆された．つまり，CN^-配位によって，電極反応部位とは異なるヘムが適度に負電位シフトし，分子内電子移動速度が上昇したと考えられる．

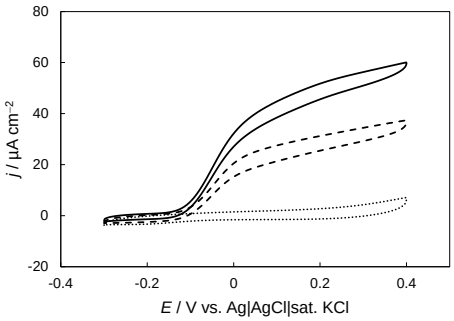


図 1　ADH による DET 型エタノール酸化
点線：background　（υ = 10 mV s^{-1}）
破線：+ 2 μg mL^{-1} ADH
実線：+ 2 μg mL^{-1} ADH + 1 mM KCN
0.1 M エタノール，2 mM $CaCl_2$ を含む
0.1 M MES-NaOH buffer（pH 5.5）中で測定

次に，AlDH についても DET 型アセトアルデヒド酸化電流を確認した．一方，CN^-共存下で酸化電流は消失した（図 2）．これは，CN^-配位によるヘムの負電位シフトが大きく，反応が熱力学的に不利になったためであると考えられる．そこで，CN^-が配位した AlDH において熱力学的に有利と思われる逆反応，すなわち酢酸還元を試みた結果，酢酸・CN^-共存下で AlDH の DET 型酢酸還元に起因する還元電流が現れた（図は未掲載）．

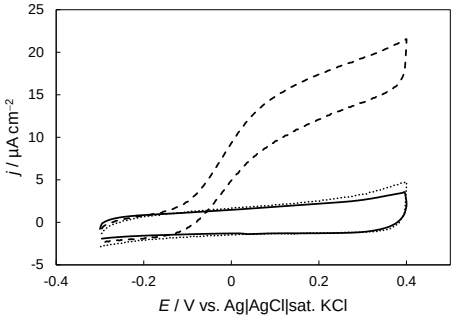


図 2　AlDH による DET 型アセトアルデヒド酸化
点線：background　（υ = 10 mV s^{-1}）
破線：+ 2 μg mL^{-1} AlDH
実線：+ 2 μg mL^{-1} AlDH + 1 mM KCN
0.1 M アセトアルデヒドを含む
McIlvaine buffer（pH 4.0）中で測定

以上の通り，ADH と AlDH の DET 型反応において，CN^-効果の大きな相違が認められた．講演では，溶液活性測定の結果も踏まえ，電子移動経路についても議論する．

©The Polarographic Society of Japan

2S4　酸化還元活性イオン液体のボルタモグラムから得られる拡散係数の解析

（長崎大院工）　○宮地 将希（みやじ まさき）・田原 弘宣（たはら ひろのぶ）・相樂 隆正（さがら たかまさ）

【緒言】酸化還元活性部位を有するイオン液体(RAILs)は，溶媒で希釈したり支持塩を添加したりすること無しに酸化還元による電流が流れる電気伝導性液体である。支持塩が無いことによるボルタモグラムに対する電気泳動の影響は，定常ボルタモグラムに限ってはOldham[1]やHyk[2]らの解析式が提案されている。しかし，RAILsは粘度が高いために定常電流を得ることが容易ではないため，非定常電流から拡散係数を見積もることができれば，支持塩不在の高粘度溶液系での輸送特性の研究に役立つ。本研究では，RAILsの非定常的なボルタモグラムから拡散係数を見積もるための方法についていくつか検討を行った。

【実験】RAILとして[FcC_6ImC_1][TFSI] (図1)を無希釈で用いた。直径10 μmのAuマイクロディスク電極を作用極，Pt板を対極とした二極式セルを組み，作用極電位をPt板に対して規制して電気化学測定を行った。

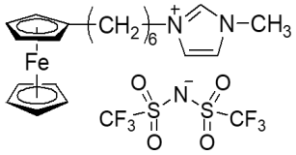


図1. [FcC_6ImC_1][TFSI]の構造

【結果】混乱を避けるために用語の定義をする。本研究で言う見かけの拡散係数とは，測定される電流から泳動補正を行わずに算出した拡散係数(D_A)のことを指す。また，泳動補正して得た拡散係数のことを真の拡散係数と呼称して区別することがある。

図2(a)には25 ℃におけるCVの掃引速度を示す。掃引速度を下げていくと，図2(b)のようなシグモイド状のCV波形に収斂していくことを確認した。図2(b)の限界電流値をそのまま斉藤の式で評価すると，$D_A = 1.03\times10^{-8}$ cm^2 s^{-1} となった。図2(a)の掃引速度が遅い範囲のCVから電気泳動を考慮しない球面拡散様式でのコンボリューションボルタモグラムのスキーム[3]で評価するとD_Aとして0.976×10^{-8} cm^2 s^{-1}が得られ，相対誤差5%で定常電流による値を再現した。ここには掲載していないが，70 ℃においても同様の傾向を示した。マイクロ電極によるCVの掃引速度依存性を用いて定常電流によるD_Aを（近似的にも）再現できるのは有用なことである。発表ではその手順について議論を行いたい。

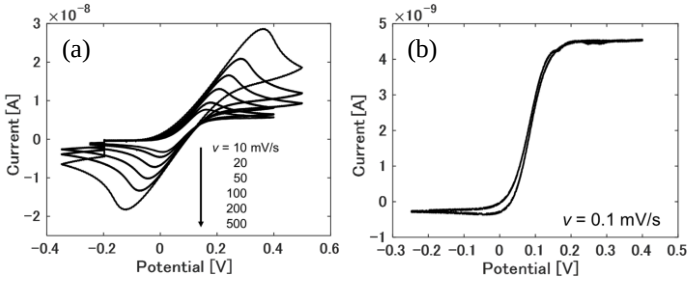


図2. neat [FcC_6ImC_1][TFSI]の25℃におけるCV: (a) v = 10 ~ 500 mV/s, (b) v = 0.1 mV/s

[1] K. Oldham, *J. Electroanal. Chem*. **1992**, *337*, 91-126. [2] W. Hyk, Z. Stojek, *Anal. Chem.*, **2002**, *74*, 4805-4813. [3] C. L. Bentley *et al.*, *Anal. Chem.* **2014**, *86*, 2073-2081.

©The Polarographic Society of Japan

一般講演

ポスター発表

P01~P32

©The Polarographic Society of Japan

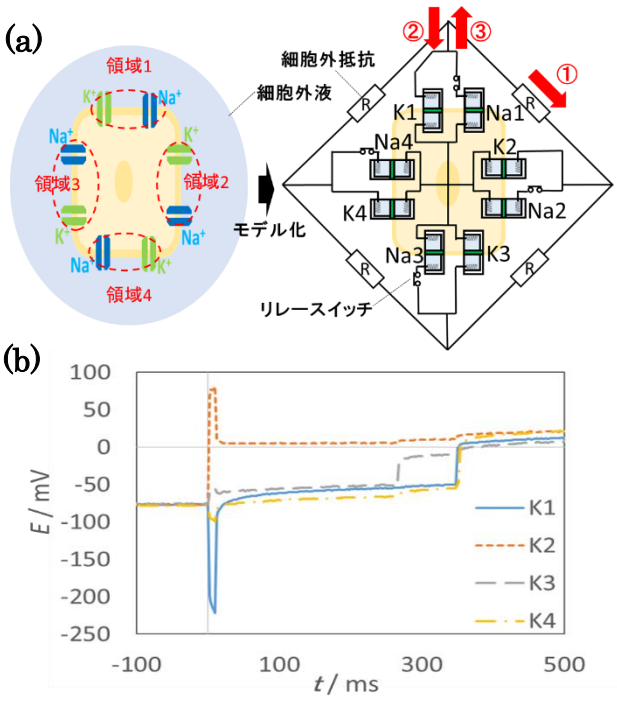
P01　モデル細胞系を用いた外部電気刺激による活動電位の誘起と伝播の機構解明

（京大院農）○森下凌太，宋和慶盛，北隅優希，白井　理

【緒言】細胞間での信号伝達は主に伝達物質等の放出・拡散・受容を伴う化学伝達によるとされている．神経索や筋肉のようにギャップジャンクションが存在する場合は直接イオンの流出入による電気的伝達も考えられているが，それ以外の系では電気的な伝達は想定されていない．しかし，臓器などの組織では細胞は互いに密着しているので，活動電位に変化する際に発生する環電流が，隣接する細胞の活動電位の発現を誘発すると予測される．そこで本研究では，局所的な電気刺激による細胞内での活動電位の発現とその細胞全体への伝播について，モデル細胞系を用いて検討した．

【実験】細胞膜を模擬した有機液膜(M)で細胞内外のイオン組成を反映させた2つの水相(W1,W2)を仕切り，K^+チャネルおよび電位依存性Na^+チャネルの電気化学特性を再現したセルを作製した．それぞれをK^+チャネル模擬セル(Kセル)およびNa^+チャネル模擬セル(Naセル)とする．各模擬セルを4つずつ用意し，各セルのW1同士，W2同士をAg|AgCl電極を介して接続することで，図(a)に示す細胞膜の4つの領域を表現した．細胞では常に一部のK^+チャネルが開孔しているので，全領域のKセルを常時接続した．一方，電位依存性Na^+チャネルは膜電位が閾値を超えると開孔するので，リレースイッチを用いて，隣接するKセルの膜電位が閾値に達するとNaセルが回路に接続されるようにした．細胞外は液抵抗を模擬した抵抗を介してそれぞれの領域間を接続した．構築したモデル系に図(a)の矢印①～③に示す向きで電流を印加し，活動電位の発現と伝播について検討した．

【結果】電流刺激を与えない場合，膜電位はK^+の細胞内外の濃度比で決定され，4つの領域は静止電位を示した．電流刺激を与えると，一部のKセルではK^+が流出し膜電位が脱分極（正電位）側へ変化し，他のKセルではK^+が流入して膜電位が過分極（負電位）側へ変化した．脱分極したKセルの膜電位が閾値に達するとNaセルが接続され，その領域で活動電位が発現した．活動電位を示す領域が発現するとその影響が全体に拡がることが分かった．伝播の順序は電気刺激の方向性により決まった．また，連続電流とパルス電流では，パルスの方が細胞全体に活動電位伝播が行き渡りやすいことが分かった．これは，連続電流を印加した場合は継続的に膜電位が過分極する領域が発生するためであった．また，総抵抗が大きい領域，つまり離れた領域ほど伝播が遅延することも判明した．



図(a) モデル細胞系の構築
図(b) ①の向きにパルス電流を印加した時の各 K セルの膜電位の時間変化．印加電流：1.0 mA，パルス幅：10 ms

©The Polarographic Society of Japan

P02　テトラフェニルホウ酸イオン存在下における脂質二分子膜を介したイオン透過の電気化学的解析

（京大院農）　○山田悠介・成瀬　徹・宋和慶盛・北隅優希・白井　理

【緒言】細胞膜の基本構造を形成する脂質二分子膜（BLM）は，一般的に親水性イオンに対しては透過障壁として働く．一方で，テトラフェニルホウ酸イオン（$TPhB^-$）のような嵩高い疎水性のイオンは BLM を透過することが知られているが，その透過機構の詳細は未だ解明されていない．近年，大松らによって疎水性イオンとその対イオンの BLM への分配を考慮した膜電位-膜電流間の関係式が発表された [1]．本研究では，$TPhB^-$存在下における BLM を介した膜電位-膜電流間の関係を測定し，膜内イオン濃度およびイオンの透過機構について検討した．

【実験】二つのガラスセルの間に直径 1 mm の孔をあけた厚さ 0.2 mm の PTFE シートを挟み，ガラスセルの 2 室（水相）を 0.1 M NaCl aq.（M = mol dm^{-3}）で満たした後，10 mg mL^{-1} の卵黄由来レシチンと 5 mg mL^{-1} のコレステロールのデカン溶液を PTFE シートの孔に塗り付けることで BLM を作製した．その後，目的濃度となるように NaTPhB を高濃度に含む水溶液を水相に添加し，撹拌後，電気化学測定を行った．なお，電気化学測定は対極として Pt 線，参照極として Ag|AgCl 電極を用いた 4 電極式で行った．

【結果】掃引速度 1 mV s^{-1} の三角波を参照極間に印加し，電流の最大値（j_{max}）と水相における $TPhB^-$濃度（c_{TPhB}）の関係をプロットした（図 1.1）．既報 [1] のモデルに当てはめたところ，NaTPhB の水相から BLM への分配平衡定数はおおよそ 0.3 であった．また，ボルタモグラムに負の微分抵抗が記録された（図 1.2）．負の微分抵抗の物理的な描像に関しては現在検討中である．

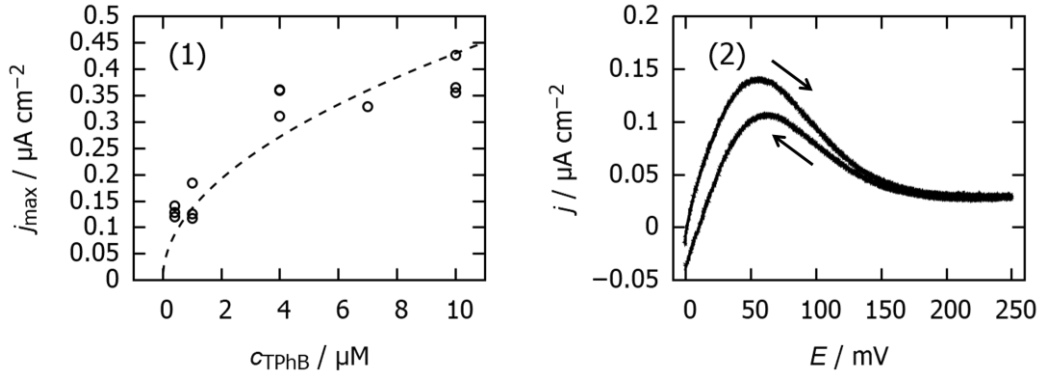


図 1.（1）最大電流値（j_{max}）と水相における $TPhB^-$濃度（c_{TPhB}）の関係，および（2）$c_{TPhB} = 4\times10^{-7}$ M におけるボルタモグラム（v = 1 mV s^{-1}，矢印は電位掃引の方向）．

(1) Omatsu,T., et al., *Biochim. Biophys. Acta, Biomembr.*, **1863**(11), 183724 (2021).

©The Polarographic Society of Japan

P03　N型糖鎖が直接電子移動型酵素電極反応に与える影響とその電気化学的考察

（[1]京大院農・[2]金沢大院自然・[3]京大産官学連携本部）
○鈴木洋平[1]，伊藤　晟[2]，片岡邦重[2]，宋和慶盛[1]，加納健司[3]，北隅優希[1]，白井　理[1]

【緒言】

酵素反応と電極反応が共役した酵素電極反応において，酵素が電極と直接電子移動する反応様式を直接電子移動（DET）型酵素電極反応と呼ぶ．本反応は，低分子酸化還元物質をメディエータとして用いる必要がないため，系の複雑化や熱力学的エネルギーロス等を回避できる理想的な反応系であり，第三世代型バイオセンサやバイオ電池への展開が期待されている．高効率な DET 型酵素電極反応を実現するためには，酵素内の電極反応部位が電極に近接するような配向で吸着することが重要である．これまで，電極構造や電極表面特性，酵素改変に基づいた配向制御が検討されてきた一方で，酵素表面の糖鎖が配向に与える影響については詳しく研究されていない．

ビリルビンオキシダーゼ（BOD）は，高活性な DET 型酸素還元触媒として知られている．本酵素は N 型糖鎖を有しており，その組成は宿主によって異なる．そこで，本研究では，宿主の異なる BOD および糖鎖を切除した BOD を比較することで，N 型糖鎖が DET 型反応に与える影響を電気化学的に考察する．

【実験】

Myrothecium verrucaria 由来の BOD（*m*BOD），*Pichia pastoris* 由来の BOD（*p*BOD），および両酵素の N 型糖鎖を Endoglycosidase H によって切除した BOD（dg-*m*BOD，dg-*p*BOD）を用いた．物質拡散の影響を抑えるため，きわめて少量のケッチェンブラック（KB）をグラッシーカーボン電極上に塗布し，薄膜 KB 電極を作製した．また，*p*-アミノ安息香酸あるいは *p*-フェニレンジアミンを電解酸化することで，電極表面にカルボキシ基あるいはアミノ基を修飾した KB 電極も作製した．これらの電極に各種 BOD を修飾し，100 mM リン酸緩衝液（pH7.0），25 °C，酸素飽和条件で回転電極法（4000 rpm）を用いた電気化学測定を実施した．

【結果】

BOD を修飾した KB 電極を用いたサイクリックボルタンメトリーにより電気化学測定を行うと，明瞭な DET 型酸素還元触媒電流を確認できた．電流－電圧曲線をランダム配向モデルに基づいて解析し，酵素－電極間の電子移動速度定数を評価した結果，より長い N 型糖鎖を持つ *p*BOD が最も優れた特性を示した．BOD の N 型糖鎖結合部位は，電極反応部位周辺のアミノ酸領域とは反対側に位置している点から，電極反応に無関係なアミノ酸領域の違いが酵素配向に影響を及ぼす点が示唆された．当日は，電極表面特性や糖鎖サイズを含めた考察についても述べる予定である．

©The Polarographic Society of Japan

P04 Cellulose nanofiber platform electrode based on MWCNT for trace detection of amoxicillin

（佐賀大理工） ○Shaimah Rinda Sari（しゃいま りんだ さり）・冨永 昌人（とみなが まさと）

Introduction Amoxicillin (AMX), D-α-amino-*p*-hydroxybenzylpenicillin tri-hydrate (Fig. 1), is one of the most frequently use β-lactam antibiotics in the world to treat humans and animals against a wide range of infections such as ear, nose, throat, skin and lower respiratory tract caused by susceptible microorganisms. However, the widespread distribution and excess utilization of AMX can lead to serious environmental and health risk. Many countries in East and South East Asia are among the highest consumers of antibiotics including AMX where it was found highest at around 4.6×10^{-9} M in effluent water in Hong Kong. Certain area in China, Malaysia and Vietnam particularly reported high risk concentration of AMX with the maximum RQs (risk quotient, high risk: RQ > 1) reaching 10^1 to 10^3. In this study, we developed an electrode based on MWCNT utilizing CNF (cellulose nanofibers) thin film framework for AMX detec tion. Aside from having good thermal and chemical stability, CNF as electrode framework is also a biodegradable alternative to replace plastic and readily disposable, making the electrode low cost and suitable for mass production.

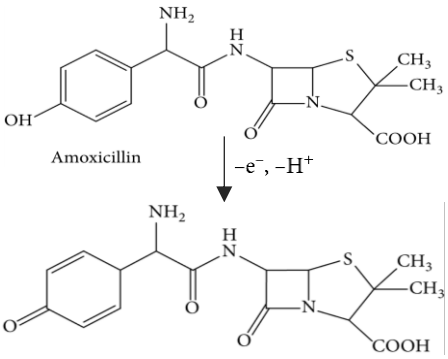


Fig. 1 The electrochemical oxidation of AMX.

Experimental PBI (polybenzimidazole) was dissolved in DMAc (N,N-dimethylacetamide) and the solution was further mixed with MWCNT using electronic homogenizer. PBI is used as it is known to effectively solubilize CNTs by acting as an exfoliator and individually wrapping CNTs. Dispersed solution of PBI/MWCNT was then casted on a polished GCE (glassy carbon electrode) and dried under vacuum. The electrochemical behaviors were investigated using cyclic voltammetry (CV) with three-electrode system.

Result and Discussion The electrochemical behavior of the electrode for AMX detection was first investigated using PBI/MWCNT/GCE. The CV result (Fig. 2a) in presence of AMX shows similar behavior as previously reported study using modified GCE [1]. The observation of first oxidation peak (i.e. around +0.55 V) attributed to oxidation of phenolic substituent to respective carbonyl group on the side chain of the molecule at AMX. The product generated strongly and retained into the electrode after the electron transfer then reduced at +0.18 V. When the CV measurement was recorded for shorter potential range (i.e. -0.6 V to +0.6 V) for the same AMX concentration as shown on Fig. 2b, there was no noticeable redox peaks observed. We will discuss CV measurements at the CNF modified sheet electrode for trace detection of AMX in the meeting.

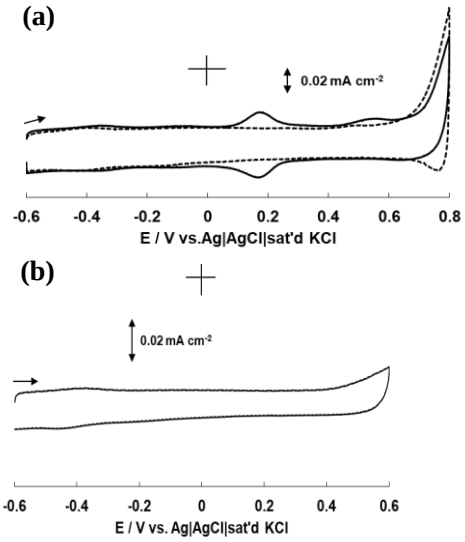


Fig. 2 CV curves recorded at PBI/MWCNT/GCE for (a) wider potential range in the presence (solid line) and absence (broken line) of 1 mM AMX in 0.1 M Na_2SO_4 and (b) shorter potential range in 0.1 M Na_2SO_4 containing 1 mM AMX. Potential sweep rate: 10 mV s^{-1}.

[1] D.P. Santos et al., *Sens. Actuators B*, 2008, **133**, 398-403.

©The Polarographic Society of Japan

P05　微量無機ヒ素の価数別定量のためのストリッピングボルタンメトリー

（京工繊大院工芸科学）○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、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。既に、ヒ素Ⅲ価から 0 価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、ヒ素と銀の難溶性銀塩析出・溶出反応を利用して，ストリッピングボルタンメトリーを行い、溶液中のヒ素Ⅲ価・Ⅴ価の価数別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 ($NaClO_4$)、緩衝液として四ホウ酸ナトリウム十水和物 ($Na_2B_4O_7{\cdot}10H_2O$) を含む pH 9.4 の水溶液中に、亜ヒ酸 (As_2O_3) あるいはヒ酸水素二ナトリウム (Na_2HAsO_4) 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 （直径 3 mm）、参照電極として Ag/AgCl 電極、対極として Pt 網を用いて、ストリッピングボルタンメトリーを行った。一定電位で銀塩を析出させた後、負に掃引して溶出させ、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】図 1 にヒ素Ⅲ価、Ⅴ価単独試料中で測定したサイクリックボルタモグラムを示す。0.25V にⅢ価、0.32V にⅤ価の析出ピークを確認したので、銀塩析出の電解電位とした。単独試料ではⅢ価・Ⅴ価ともに 100－1000 μM の範囲で検量線の直線性が確認された。次に、Ⅲ価･Ⅴ価の混合試料を各析出電位で定量したところ、100 – 250 μM の範囲では単独試料と同様の検量線を得た。Ⅴ価の析出過程では低電位で析出するⅢ価も析出すると考えられるが，混合試料での測定では、Ⅴ価の濃度に対応した電気量のみが測定された。この原因を調査するために、電解析出物の XPS 測定を行った。Ⅲ価の定量に用いた電位である 0.25 V の析出物の As 3d スペクトルでは、42.70 eV にピークが現れた。一方、Ⅴ価を定量する際の析出電位である 0.32 V では、43.76 eV にピークが観測され、両者の析出物は明確に区別された。この結果から印加電位によりⅢ価とⅤ価の銀塩が選択的に析出したことが裏付けされた。ポスター発表では、回転電極を用いた系で希薄試料の定量についても述べる予定である。

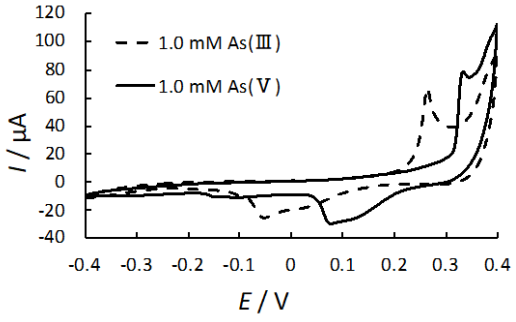


図 1. ヒ素Ⅲ価・Ⅴ価単独試料のサイクリックボルタモグラム

[1] Kingkan P. et al., Microchimica Acta 185:324 (2018)

©The Polarographic Society of Japan

P06　血清中カリウムイオンの電量定量を目指したインサーション物質被覆薄層電解デバイス

([1]京工繊大院工芸科学・[2]シスメックス株式会社)

○飯嶋奏人[1]・小島順子[1,2]・前田耕治[1]・吉田裕美[1]

【緒言】遠隔医療における臨床検査システムでは、患者や医療補助者自身が現場で検査を行う。そのため、校正不要で使い捨てが可能といった条件を満たす簡便かつ高精度なイオンセンサが求められている。無機インサーション物質を内部電極に使用した全固体型イオンセンサは、再現性のよい安定な電位を示すことが報告されている[1]。本研究では、無機インサーション物質被覆炭素電極を内部電極として用いた電量測定用液液界面薄層電解デバイスを開発した。同デバイスは印刷技術により作製可能であり、さらに測定した電気量から直接イオンの物質量を測定するため、校正を必要としない。血液検査の項目のひとつである K^+ を対象として同デバイスによるクーロメトリーを検討した。

【実験】銀塩化銀電極を水相用電極として、無機インサーション物質被覆カーボンペーパー電極を有機相用電極として用いた 2 電極型液液界面薄層電解デバイスを作製した。無機インサーション物質として、酸化還元と同時に Na^+ を取り込む $Na_{0.33}MnO_2$ および Na^+ の供給源として作用する固体電解質 β アルミナを混合させペースト状にしたものを使用した。有機相には K^+ と選択的に錯生成する valinomycin(Val)を添加した。測定はポテンシャルステップクロノアンペロメトリーで行い、イオン移動電流を積分することにより、K^+ の定量を行った。

【結果・考察】測定は、血液サンプルの 10 倍希釈の組成をもつ試料溶液、すなわち高濃度の Na^+ 共存下での K^+ の定量を行った。14 mmol dm^{-3} (= M) NaCl を含む試料水溶液に 0.4 mM KCl を添加して測定したイオン移動ボルタモグラムを Fig. 1 中に示す。0.1 V 付近に K^+ 濃度に依存した正電流ピークが観察された。ポテンシャルステップクロノアンペロメトリーを行い、流れた電流値から K^+ の移動に伴う電気量を算出した。同様の操作を K^+ を添加してない測定系 (BG) で行い、算出した K^+ 移動電気量から BG の電気量を差し引くことで電解効率を求めた。その結果、0.2–0.8 mM の範囲で電解効率は 103–110 % であった。

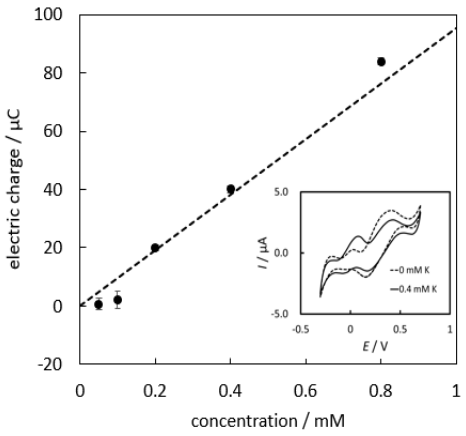


Fig. 1 Electrolysis efficiency for concentration dependence of K^+. (0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.8 mM).

[1] J. Kojima, K. Uchiyama, Y. Yoshida, *Electrochim. Acta,* (2021) 373, 137896.

©The Polarographic Society of Japan

P07　対イオン濃度勾配を利用したイオン性分子のリン脂質小胞内濃縮

（京工繊大院工芸科学）○鎌田 和希, 石田 尚人, 大松 照政, 前田 耕治, 吉田 裕美

【緒言】脂質二分子膜を介したイオン性分子の膜透過では，ターゲットとなるイオン性分子が単体で直接膜透過するのではなく，共存する対イオンとともに膜へ分配・膜透過することが指摘されてきた[1-3]．カチオン分子がアニオンとともに脂質膜内へ分配する現象は，リポソームを用いた抽出実験でも確認されている[4]．ここで，イオン性分子が対イオンとともに膜へ分配するのであれば，対イオンの濃度勾配を利用して，イオン性分子をリン脂質小胞内に濃縮できると考えられる．本研究では，対イオンの濃度勾配を利用したイオン性分子の濃縮について検討し，濃縮できるイオン性分子の種類や対イオンの種類について調査した．

【実験】リン脂質小胞内へ導入する標的分子としてカチオン性蛍光分子 rhodamine 6G chloride ($R6G^+Cl^-$) と 5'末端を蛍光分子 fluorescein (FAM^{2-}) で修飾した 3 つの adenine から構成されるアニオン性の核酸分子 ($FAM\text{-}AAA^{5-}5Na^+$) を用いた．リン脂質小胞として，モル比が 1：1 の 1,2-dioleoyl-sn-glycero-3-phosphocholine と cholesterol からなる giant unilamellar vesicle (GUV) を作製した．観察は共焦点レーザー顕微鏡を用いて行い, 標的分子の蛍光を観察することで GUV 内への導入を確認した．$R6G^+$ の疎水性対イオンとして ClO_4^- と BF_4^-, Br^- を，$FAM\text{-}AAA^{5-}$ の疎水性対イオンとして bis(triphenylphosphoranylidene)ammonium ($BTPPA^+$) と tetrapentylammonium ($TPenA^+$) を用いた．固定した GUV の外部水相に目的物質 $R6G^+$ または $FAM\text{-}AAA^{5-}$ を含む溶液を添加し，GUV 内外の蛍光の変化を 15 分間観察した．その後，外部水相に疎水性対イオンを含む溶液を添加することで GUV への目的物質の導入を観察した．

【結果と考察】$R6G^+$の濃縮実験のデータはすでに得られているため[5], アニオン性分子の濃縮実験を行った．Fig.1 に $BTPPA^+$ 添加による $FAM\text{-}AAA^{5-}$ の蛍光強度の変化を示す．$FAM\text{-}AAA^{5-}$溶液添加 (0 min) から $BTPPA^+$ 溶液添加 (17 min) まで, GUV 内部の蛍光強度は増加しなかったが，$BTPPA^+$添加によって，GUV 膜自体の蛍光強度が増加し，リン脂質小胞の内部水相の蛍光強度も増加した．つまり，$BTPPA^+$添加によって，GUV 内部水相に $FAM\text{-}AAA^{5-}$が濃縮された．濃縮率は，最大で約 3.8 倍であり，添加する $BTPPA^+$の濃度に依存した．

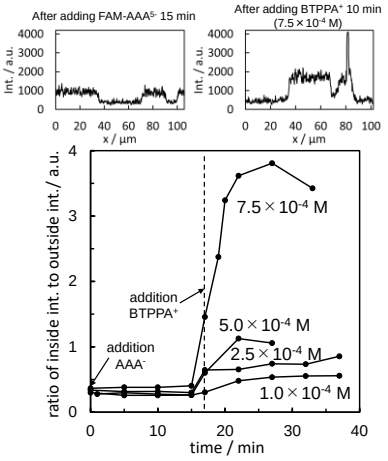


Fig.1 Time variation in the ratio of fluorescent intensity inside and outside of GUV after adding 5.0×10^{-7} M $FAM\text{-}AAA^{5-}5Na^+$ and $BTPPA^+Cl^-$. (inset) The confocal fluorescent image and the cross-section intensity of the GUV at 10 min after adding $BTPPA^+Cl^-$.

[1] C.L. Slayman et al. Biochim. Biophys. Acta Biomembr. 1190 (1994) 57–71.
[2] O. Shirai et al. J. Electroanal. Chem. 389 (1995) 61–70.
[3] T. A.V. Thomae et al. Biophys. J. 89 (2005) 1802–1811.
[4] K. Murakami et al. Langmuir 32 (2016) 10678–10684.
[5] 石田 他 日本分析化学会第 69 年会講演要旨集

©The Polarographic Society of Japan

P08　蛍光性界面活性イオンを用いた液膜電位振動の同期と伝播の可視化

（京工繊大院工芸科学）　○伊東 拓, 筒井美結, 道川佳世子, 吉田裕美, 前田耕治

【緒言】細胞ではイオンチャンネルやイオノフォア等を介してイオンが透過し、細胞内外の特定のイオン濃度が変化することで膜電位が振動する。心臓では心筋細胞間で膜電位振動が伝播して同期することで収縮運動が連動する。しかし、膜電位振動の同期現象の詳細な機構は解明されていない。当研究室では、水(W1)｜ニトロベンゼン(NB, O)｜水(W2)からなる三相液膜系を用いて、膜電位振動の機構をイオン移動ボルタンメトリーに基づいて解明した[1)]。最近では、複数の振動系間の同期を実現し、界面に浮かべた活性炭の挙動から、一方の振動系の界面活性イオンがイオン対として O/W2 界面を移動し、他方の振動系に伝播し同期する機構が提案された[2)]。しかし、活性炭の挙動は間接的な証拠であり、イオン対が移動する直接的な証拠は得られていない。本研究では、界面活性剤を蛍光性イオンに変更し、膜電位振動の伝播を可視化することで、より詳細な同期機構の解明を目的とした。

【実験】ガラス容器の下から、0.05 mmol dm^{-3} (=mM)のピクリン酸と 0.05 mM 疎水性支持塩を含む NB 溶液を O として、1 .0 mM $MgSO_4$ 水溶液を W2 として重層した。予め 12 mm 離して挿入していた 2 本のガラス管に、1.0 mM ローダミン 6G ($R6G^+Cl^-$) と 0.5 M 2-プロパノールの水溶液 W1、W1'を満たし、連結液膜系を構築した。W1-W2 間、W1'-W2 間の膜電位(E_1, E_2)の経時変化を、デジタルロガーを用いて 1 ms の間隔で記録した。同時に、連続光またはレーザーを O/W2 界面に照射し、$R6G^+$が吸着した界面の 2 次元動画を撮影した。画像の取得間隔は 2 ms であり、E_2 の信号は 1 ms の間隔で画像記録計にも入力した。

【結果】上記の条件において約 50 ms の周期で E_1, E_2 の振動が同期した。1 組の電位パルスを拡大し(Fig. 1)、電位パルスの上昇部分の直線とベースラインの交点から発生時刻を定めた(Fig. 1(a))。2 つの電位パルスの発生には 100±22 ms の時間差があった。動画では先行パルスが発生したガラス管から、もう一方のガラス管に向かって $R6G^+$が移動し到着したことを確認した。このとき一方のガラス管からの $R6G^+$の界面拡散の開始時刻と他方のガラス管への到達時刻(Fig. 1(b))は、E_1, E_2 の電位パルスそれぞれの発生時刻から 45 ms 程度の遅れがあった。しかし、$R6G^+$の移動時間は 94±17 ms であり、パルスの伝播速度と $R6G^+$の界面移動速度はほぼ同一であった。以上より、パルスの伝播が界面活性イオンの界面移動を伴うことが示された。今後はイオン対の役割の可視化を目指す。

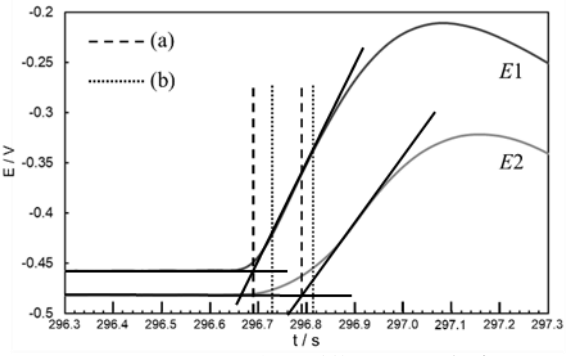


Fig. 1 同期した 1 組の電位パルスの拡大図

1) K. Maeda, S. Nagami, Y. Yoshida, S. Ohde, S.Kihara, *J. Electroanal. Chem.*,**496**, 124-130(2001)
2) T. Kozuru, Y. Tasuno, Y. Yamaguchi, Y. Nagata, Y. Yoshida, K. Maeda, *Review of Polarography*, **62**, 101-107, (2016)

©The Polarographic Society of Japan

P09　複数の膜電位振動系の同期と伝播に及ぼす空間配置の影響

([1]京工繊大院工芸科学, [2]京工繊大工芸科学)
○筒井美結[1]，伊東拓[1]，道川佳世子[2]，吉田裕美[1]，前田耕治[1]

【緒言】心臓の心筋細胞や膵臓の膵島細胞のように、細胞には自発的に膜電位が振動し、同期するものがある。しかし、多数の細胞がどのように同期しているかは明らかになっていない。当研究室では、電気信号発生のモデルとして、水相｜有機相｜水相の液膜３相系を、2 つ連結させて、膜電位振動の伝播と同期条件・機構を調査した[1]。これにより、2 つの振動系が一定の距離以下に接近すると同期が発生すること、一方のパルスが他方に伝播することで同期が生じることが解明された。しかし、振動系が３つ以上になると伝播のパターンは複雑になる。本研究では、共通の有機相｜水相にもう１つの水相となる３つのガラス管を垂直セルに挿入してガラス管の距離や配置を変化させて同期した膜電位パルスの伝播の順序・速度の変化を調査した。

【実験】ガラスセル内の有機相（O）に３本のガラス管を挿入しガラス管の中を水相１（W1,W1',W1''）、外を水相２（W2）で満たした。内径 3 mm のガラス管に、深さ約 2 mm の V 字の切れ込みを入れ、振動の起点とした。O は 5.0×10^{-4} mol dm^{-3}（M）2,4,6-trinitrophenol（ピクリン酸）を含む nitrobenzene（NB）溶液、W1,W1',W1''は 1.0 – 10 mM cetyltrimethylammonium chloride（CTACl）と 0.5 M 2-Propanol を含む水溶液、W2 は蒸留水である。W1,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_1、W1'-W2 間の膜電位 E_2、W1''-W2 間の膜電位 E_3を測定した。サンプリング時間は 1 ms とした。３つのガラス管の配置を変えて、膜電位振動の伝播の方向と速度、同期の成否を調査した。

【結果】３つの振動系を正三角形に並べて伝播の様式を調べると、1 つから他の２つへ同時に伝播するパターン(図 1(a))と、振動系が１つずつ伝播するパターン(図 1(b))があった。このとき前者の伝播速度は振動系が２つの場合と同じ約 10 - 20 cm/s であったが、後者の伝播速度は振動系が２つのときに比べて非常に大きく、約 40 cm/s であった。また、３つの振動系を直線に並べると、いずれかの端の振動系が先行パルスの場合、伝播速度が約 0.5 - 1 cm/s の非常に遅い伝播がみられた(図 1(c))。この伝播の順序や速度の変化の原因を検討するために、現在、距離や形状を変えて検討中である。

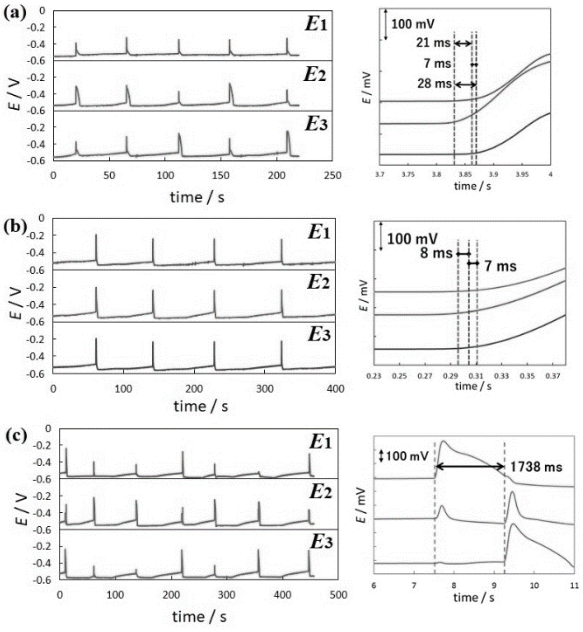


図 1. 3 つの振動系の電位パルスと同期パルスの拡大図 (a), (b) 正三角形配置(c)直線配置

[1] Y. Tatsuno, T. Kozuru, Y. Yoshida, K. Maeda, *Anal. Sci.*, 28(12), 1145–1151(2012)

©The Polarographic Society of Japan

P10　有機溶媒｜水界面での直鎖カルボン酸イオンの移動電位に対する有機溶媒鎖長の効果

（福井県大生物資源）○植松宏平・田中才也・田中恵利菜・坂江広基・片野 肇

【緒言】鎖長，n，の異なる直鎖アルキルおよびパーフルオロアルキルカルボン酸イオン($CH_3(CH_2)_{n-2}COO^-$ and $CF_3(CF_2)_{n-2}COO^-$)の非水溶媒｜水界面のイオン移動反応を検討することで，単位鎖長当たりの溶媒間移行ギブズエネルギー，$\Delta G_{tr}^{0\prime}(CH_2)$ or $\Delta G_{tr}^{0\prime}(CF_2)$，とメチル基と末端カルボン酸イオンを合わせた溶媒間移行ギブズエネルギー，$\Delta G_{tr}^{0\prime}(CH_3 + COO^-)$ or $\Delta G_{tr}^{0\prime}(CF_3 + COO^-)$，を見積もることができる。我々はこれまで，1,2-ジクロロエタン(DCE)とフルオラス溶媒である 2*H*,3*H*-デカフルオロペンタン(DFP)を非水溶媒とした上記検討を行い，DCE から水の移動反応では，$\Delta G_{tr}^{0\prime}(CH_2)$と$\Delta G_{tr}^{0\prime}(CF_2)$が同程度の値を示すのに対し，DFP から水では$\Delta G_{tr}^{0\prime}(CF_2)$の方が$\Delta G_{tr}^{0\prime}(CH_2)$より明瞭に大きくなることを見出した[1]。この違いは，DFP の親フッ素性に由来すると考えられるが，DCE と DFP では溶媒の構造が異なることから，他の有機溶媒でも同様な特性が現れるか確認する必要がある。本研究では有機溶媒の炭素鎖長，m，が異なるα,ω-ジクロロアルカン(Cl-$(CH_2)_m$-Cl, m = 2, 4, 6, and 8)を非水溶媒に用いて，m の$\Delta G_{tr}^{0\prime}(CH_2)$，$\Delta G_{tr}^{0\prime}(CF_2)$，$\Delta G_{tr}^{0\prime}(CH_3 + COO^-)$，$\Delta G_{tr}^{0\prime}(CF_3 + COO^-)$に対する効果を調べた。

【結果・考察】検討した全ての有機溶媒｜水界面において，$CH_3(CH_2)_{n-2}COO^-$ (n = 8 – 12)および $CF_3(CF_2)_{n-2}COO^-$ (n = 3 – 9)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，$\Delta G_{tr}^{0\prime}$を見積もった。図には $CH_3(CH_2)_{n-2}COO^-$および$CF_3(CF_2)_{n-2}COO^-$の Cl-$(CH_2)_m$-Cl (m = 2, 4, 6, and 8)から水への$\Delta G_{tr}^{0\prime}$の n 依存性を示す。いずれの m の場合も，$CH_3(CH_2)_{n-2}COO^-$および$CF_3(CF_2)_{n-2}COO^-$の$\Delta G_{tr}^{0\prime}$は n の増加につれ直線的に高くなった。その傾きは$\Delta G_{tr}^{0\prime}(CH_2)$および $\Delta G_{tr}^{0\prime}(CF_2)$に対応するが，これらは m によらずそれぞれ固有の値を示した。ここでは $\Delta G_{tr}^{0\prime}(CF_2)$の方が$\Delta G_{tr}^{0\prime}(CH_2)$よりごくわずかに高い値を示したが，DFP から水への移動エネルギーよりは小さく[1]，DFP でみられた$\Delta G_{tr}^{0\prime}(CF_2)$と$\Delta G_{tr}^{0\prime}(CH_2)$の違いが，DFP の親フッ素性によって現れることが確認できた。発表では m が$\Delta G_{tr}^{0\prime}(CH_3 + COO^-)$と$\Delta G_{tr}^{0\prime}(CF_3 + COO^-)$に与える効果についても述べる。

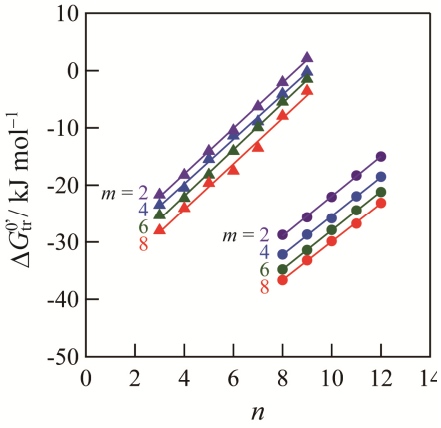


図　$CH_3(CH_2)_{n-2}COO^-$ (●) および $CF_3(CF_2)_{n-2}COO^-$ (▲) イオンの Cl-$(CH_2)_m$-Cl (m = 2, 4, 6, and 8)から水への$\Delta G_{tr}^{0\prime}$の n 依存性。

1) K. Uematsu et al., *Anal. Sci.*, in press.

©The Polarographic Society of Japan

P11　液液界面におけるアゾベンゼン誘導体のイオン移動・吸着反応の光応答性

（金沢大院自然）　○長谷川 司・中野 湧太・西山 嘉男・永谷 広久

【緒言】アゾベンゼン誘導体は光照射によって構造が *cis-trans* 間で可逆的に変化する光スイッチング分子であり、物性や cyclodextrin（CD）との錯形成能が異性化に依存して変化することが知られている。固体表面では光異性化を利用した表面物性の制御などに利用されているが、液液界面における反応挙動の光制御の研究はほとんど行われていない。本研究では水溶性アゾベンゼン誘導体の光異性化および CD 誘導体との錯形成が界面反応挙動に及ぼす影響を電気化学的に検討した。

【実験】四電極式ポテンショスタットで水|1,2-dichloroethane（DCE）界面のガルバニ電位差（$\Delta_o^w\phi$）を制御し、イオン移動ボルタモグラムと交流ボルタモグラムから界面反応を解析した。アニオン性アゾベンゼン誘導体としてスルホ基を持つ azobenzene-4-sulfonate（pASA$^-$）と azobenzene-4,4’-disulfonate（pADSA^{2-}）、カルボキシ基を持つ azobenzene-4-calboxylate（pACA$^-$）と azobenzene-4,4’-dicalboxylate（pADCA^{2-}）を用いて比較検討した。また、CD 誘導体として DCE 相に Methyl-β-CD（Me-β-CD）を溶解して影響を調べた。*cis* 体から *trans* 体への異性化には 430 nm または 455 nm の可視光、*trans* 体から *cis* 体への異性化には 340 nm または 365 nm の紫外光を用いた。

【結果】光照射下で多重掃引した pASA$^-$のサイクリックボルタモグラムを **Fig. 1** に示す。*cis*-pASA$^-$に可視光を照射すると中点電位（$\Delta_o^w\phi_{1/2}$）が正にシフトすることが確認され、*cis* 体が *trans* 体よりも有機相に移動し難いことが示された（**Table 1**）。これは *cis* 体では芳香環が同じ方向に配向するためにアゾ基が水和されやすくなるためと考えられる。pADSA^{2-}と pACA$^-$でも同様の電位シフトが観測された。一方、pADCA^{2-}は電位窓内でイオン移動は生じないが、異性化に依存した界面吸着性の変化が観測された。また、Me-β-CD 共存下では水相中で錯形成してイオン移動電位が変化し、相互作用は pADSA^{2-} > pASA$^-$ > pACA$^-$の順であった。*trans* 体と *cis* 体で錯形成によるイオン移動電位のシフト量に差が生じたことから、アゾベンゼン誘導体と Me-β-CD との錯体構造の違いが界面反応挙動にも影響を与えることが示唆された。以上の結果から水溶性アゾベンゼン誘導体の界面反応挙動は光照射や錯形成反応によって制御できることが示された。

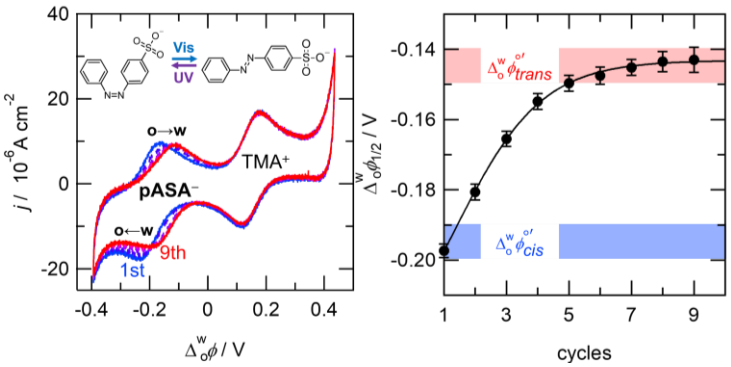


Fig. 1 Repetitive cyclic voltammograms and transfer potentials of pASA$^-$ under irradiating visible light (430 nm) at pH 9.0. The sweep rate was 50 mV s^{-1}. [pASA$^-$] = 1.0 × 10^{-4} mol dm^{-3}.

Table 1 Ion transfer potentials ($\Delta_o^w\phi^{o'}_{tr}$) of azobenzene derivatives.

	pASA$^-$	pADSA^{2-}	pACA$^-$	pADCA^{2-}
trans	–0.147 V	–0.286 V	–0.245 V	Not transferred
cis	–0.194 V	–0.321 V	–0.268 V	Not transferred

©The Polarographic Society of Japan

P12　アニオン性 bis-MPA デンドリマーのイオン会合体形成と液液界面反応挙動

（金沢大院自然）○藤村 尚人（ふじむら なおと）・西山 嘉男（にしやま よしお）・永谷 広久（ながたに ひろひさ）

【緒言】デンドリマーは規則的な繰り返し構造持つ多分岐高分子である。主に広く研究されているカチオン性内部空孔を有する PAMAM デンドリマーに対し、本研究で用いた bis-MPA-COOH デンドリマーは疎水的な内部空孔（中性）とカルボキシ末端を持つアニオン性のデンドリマーであり、カチオン性ゲスト分子との強い相互作用が期待される。本研究では、カチオン性色素の $Ru(bpy)_3^{2+}$を蛍光プローブとして用い、bis-MPA-COOH デンドリマーの界面挙動およびカチオン種との相互作用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、イオン移動ボルタンメトリーと電位変調蛍光（PMF）分光法で研究した。PMF 測定では、cw レーザー（448 nm, 40 mW）を水|DCE 界面に全内部反射条件で入射し、電位変調（振幅 20 mV，周波数 1 Hz）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。

【結果】bis-MPA-COOH デンドリマーの帯電状態は末端カルボキシ基の酸解離平衡によって変化するため、界面反応挙動の pH 依存性を電気化学的に検討した。pH 7 において負電荷（−48）をもつ G4 bis-MPA-COOH デンドリマーは、$\Delta_o^w\phi^\circ < 0.1$ V の電位領域でキャパシタンスの増大が観測され、水|DCE 界面に吸着することが明らかになった。また、pH 5 では G4 bis-MPA-COOH デンドリマーの負電荷が減少し、pH 7 の条件と比べてキャパシタンスの変化量が全電位領域で減少した。デンドリマー共存下の pH 7 における $Ru(bpy)_3^{2+}$の PMF 応答（$\Delta F_{re} > 0$, $\Delta F_{im} < 0$）の電位依存性を **Fig. 1** に示す。G4 bis-MPA-COOH デンドリマー共存下では、$Ru(bpy)_3^{2+}$のイオン移動電位が−0.072 V から 35 mV 正電位側にシフトし、G4 bis-MPA-COOH デンドリマーとの静電相互作用によって $Ru(bpy)_3^{2+}$が水相側で安定化されることが明らかになった。一方、カルボキシ末端と正に帯電する内部空孔を有する G3.5 PAMAM デンドリマー共存下では、$Ru(bpy)_3^{2+}$のイオン移動に関する PMF 応答はほとんど変化しなかった。また、bis-MPA-COOH デンドリマーの世代によるカチオン包接機能の変化はほとんど見られず、分子サイズの小さな G2 や G3 においても、G4 と同様の電位シフトが観測された。

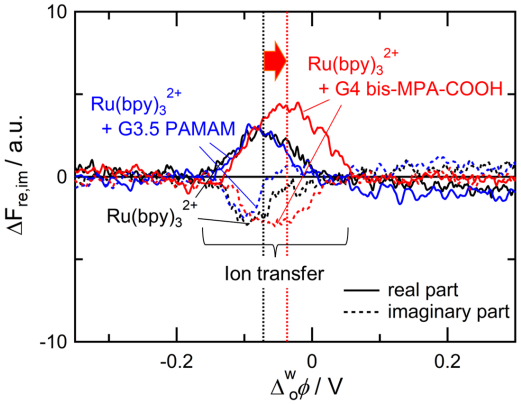


Fig. 1 PMF responses for $Ru(bpy)_3^{2+}$ in the presence and absence of the G4 bis-MPA-COOH dendrimer at pH 7. [dendrimers] = [$Ru(bpy)_3^{2+}$] = 1.0×10^{-5} mol dm^{-3}, [LiH_2PO_4] = 2.0×10^{-3} mol dm^{-3}, [Li_2SO_4] = 1.0×10^{-2} mol dm^{-3}.

©The Polarographic Society of Japan

P13　電極反応で生成したラジカルアニオンを電子移動メディエーターとして用いるPTFEの表面処理法の検討

(1 九大院工)　○石松亮一[1]・中野幸二[1]

【緒言】ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）は、その非常に小さな表面エネルギーが原因で、金属や他のポリマーとの接着性が低い。接着性を向上させるため、一般的に、金属ナトリウムを含む溶液を用いた処理が行われる。この手法では、電子ドナーである金属ナトリウムにより、PTFE 表面のフッ素が還元脱離し、その後、水等が反応することによって PTFE 表面に水酸基やカルボキシ基等が形成される。

PTFE 表面のフッ素の電気化学的還元脱離は、−2 V vs SCE 程度で起こることが知られている。なお、電極上での PTFE 還元は、密着性の低さから、均一な表面処理は困難である。したがって、電極反応で生成する電子ドナーをメディエーターとして用いることによって、均一な表面処理が達成できるはずである。

$Na - e^- \rightleftarrows Na^+$の反応における酸化還元電位（$E^\circ$）は $E^\circ \approx -2.9$ vs SCE 程度であり、金属ナトリウムを用いた PTFE の表面処理は数秒で完了するが、処理時間の増加とともに表面粗さの増加や、処理層の剥離が起こる。そこで、よりマイルドな条件で行うことによって、表面処理をより精密に制御できると考えた。本研究では、$E^\circ \approx -2$ vs SCE を持つ有機分子（R）のラジカルアニオン（$R^{\bullet-}$）をバルク電解で発生させ、これを電子メディエーターとして用いることによって PTFE の表面処理を行い、改質剤の E° と表面改質の関係を明らかにすることを目的としている。基礎検討として、ピレン（Py, $E^\circ = -2.1$ V vs SCE）のラジカルアニオン（$Py^{\bullet-}$）を電子メディエーターに用いた。

【実験】図 1 に示すような、H 型の電解セルを用いた。Py の仕込み濃度は 5 mM であり、溶媒にアセトニトリルを、電解質に 0.1 M $TBAPF_6$ を用いた。還元槽に PTFE のシールテープ片を加え、一定電位（−2.7 V vs $Ag^+|Ag$）を印加し、$Py^{\bullet-}$ を発生させながら PTFE の表面改質を行った。電解及び表面改質は N_2 雰囲気下で行った。

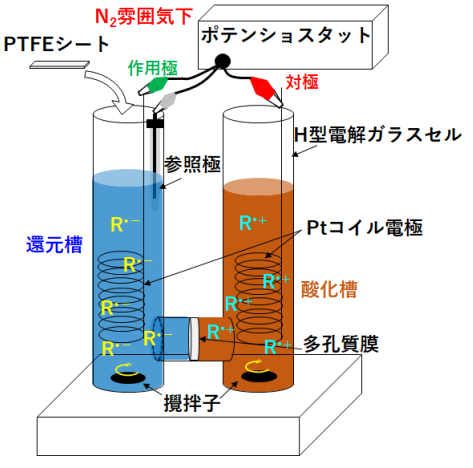


図 1.　電解セルの模式図.

【結果】30 分の処理の後、PTFE のシールテープ片の表面は黒く変色していた。FTIR スペクトルを取得したところ、C-F 基の伸縮振動に由来する 1150 cm^{-1} 付近のピークが減少していることが分かった。今後、E° や処理時間が表面処理に及ぼす影響について検討を進める予定である。

©The Polarographic Society of Japan

P14　キノンのボルタンメトリーによる日本酒のアミノ酸度測定

（東京薬大薬）○渡辺純平・小谷　明・町田晃一・山本法央・袴田秀樹

【目的】

日本酒の旨味やコクの指標となるアミノ酸度（総アミノ酸濃度）は，ホルモール法やエタノール添加法などの中和滴定によって定量されている．中和滴定には相応の試料，試薬，時間を要するため，日本酒製造の現場では簡便かつ短時間に測定できるセンサ開発が望まれている．アミノ酸度の定量に電気化学分析が適用できれば，センサ化を容易に図ることができるが，日本酒中の主要なアミノ酸の多くは電極不活性である．我々は，アミノ酸の電気化学分析法として，キノンの還元前置波による酸測定法と中和逆滴定を組み合わせたボルタンメトリーを開発した．すなわち，アミノ酸と過量の塩酸の中和反応によって生じた余剰酸をキノンの還元前置波による酸測定法で定量し，これをアミノ酸度へ換算する測定原理に基づくものである．本研究では，この測定原理に基づくキノンのボルタンメトリーを日本酒のアミノ酸度の定量へ応用した．

【実験】

リニアスイープボルタンメトリーは，電気化学測定システム（HZ-7000）を用い，走査速度 0.1 V/s で行った．作用電極にはグラッシーカーボン，参照電極には Ag/AgCl 電極，対極には白金線を用いた．日本酒 0.4 mL，0.3 M の塩酸 0.07 mL，水 0.53 mL を混和した液に，DBBQ 試液（DBBQ と NaCl を含むエタノール－水（9:1, v/v）混液）2.0 mL を加えて検液とした．

【結果および考察】

10.6 mM の DBBQ，33 mM の塩化ナトリウム，7 mM の塩酸を含むエタノール－水混液（6:4, v/v）につき，電位を負側に走査してボルタモグラムを測定したところ，塩酸による DBBQ の還元前置波が-0.02 V に，DBBQ の還元波が-0.50 V に観察された．還元前置波のピーク高さ（i_H）は，共存する塩酸の濃度に依存し，0.07～8.0 mM の濃度範囲において良好な直線性を示した（r = 0.99）．さらに，日本酒を塩酸で中和した後の検液についてボルタモグラムを測定したところ，余剰の塩酸による DBBQ の i_H は低くなった．塩酸の検量線と i_H から中和された塩酸の物質量を求め，これを一酸塩基のアミノ酸の物質量としてアミノ酸度へ換算した．市販の日本酒 A のアミノ酸度を本法で定量したところ，その値は 1.5 であった．一方，エタノール添加法に基づき，エタノール媒体中の日本酒 A を NaOH 液で滴定して求めたアミノ酸度は 1.6 であり，本法で求めた値とよく一致した．以上のように，余剰酸によるキノンの還元前置波に基づく電気化学分析法が，日本酒のアミノ酸度の定量に適用できることを示した．

©The Polarographic Society of Japan

P15　イオン液体と油との間の非水液液界面におけるアルミニウムの還元析出

（京大工）　○吉田尚弘・黒山遥平・横山悠子・作花哲夫・西　直哉

【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されている。例えば、O|W 界面[1]や IL|W 界面[2]における還元反応により金属ナノ構造の作製が可能である。これらの二相系では、水が存在するため作製できる金属ナノ構造が貴金属のものに限られる。我々は、非水系である IL|O 界面の電気化学が可能であること、IL|O 界面が電気化学反応場として利用できることを報告している[3]。本研究では、IL|O 界面において卑金属であるアルミニウム (Al) を還元析出し、その還元析出機構を考察した。

【実験】IL として 1-(3-hydroxypropyl)-3-methylimidazolium chloride (C_{3OH}mimCl) を用い[3]、金属前駆体として $AlCl_3$ をモル分率 $x_{AlCl3} = 0.67$ になるように加え、主な Al 溶存種が $Al_2Cl_7^-$ となるようにした[4]。O には、還元剤である diisobutylaluminium hydride ($^iBu_2AlH$) が 1 M で溶解したトルエン溶液を用いた。この IL-O の二相系を 75℃で 24 時間、窒素雰囲気下で静置した。IL|O 界面で得られた析出物を走査型電子顕微鏡 (SEM) 、エネルギー分散型 X 線分析 (EDX) 、X 線回折 (XRD) で分析した。

【結果と考察】IL|O 界面の形成直後から IL|O 界面より気体が発生した。24 時間後、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。この析出物は EDX より金属 Al と確認された。Fig. 2 に示す XRD 回析ピークパターンのピーク幅から金属 Al の結晶子サイズは 6 nm と見積もられた。
界面での Al の還元析出は以下の酸化還元反応による界面電子移動 (ET)によって進行したと考えられる。

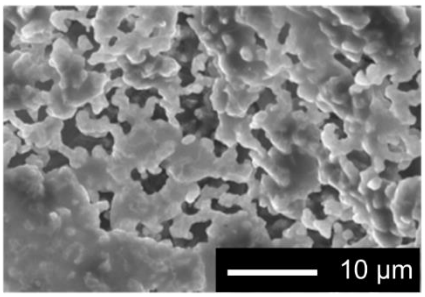


Fig. 1.析出した Al の SEM 画像.

$$\mathrm{ET}\ : 2\,{}^{i}Bu_2AlH\,(O) \rightarrow 2\,{}^{i}Bu_2Al^{+}\,(O) + H_2\uparrow + 2e^{-}$$
$$4Al_2Cl_7^{-}\,(IL) + 3e^{-} \rightarrow Al + 7AlCl_4^{-}\,(IL)$$

IL|O 界面から発生した気体は $^iBu_2AlH$ の酸化により生じた H_2 だと考えられる。また、IL|O 界面で ET が起こる際、IL 相と O 相の電荷バランスを保つために、ET と同時にイオン移動 (IT) が起こる。ET により生じた $^iBu_2Al^+$ は強いルイス酸であり、Cl^- を IL から O に促進 IT させたと考えている。

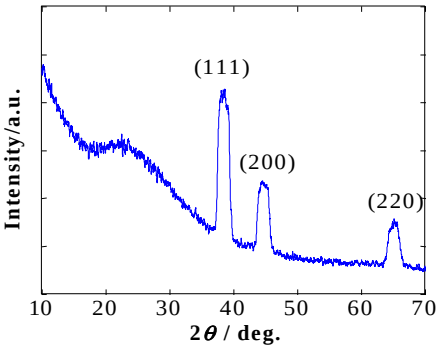


Fig. 2.析出した Al の XRD パターン.

$$\mathrm{IT}\ : {}^{i}Bu_2Al^{+}\,(O) + Cl^{-}\,(IL) \rightarrow {}^{i}Bu_2AlCl\,(O)$$

逆に、Cl^- による $^iBu_2Al^+$の促進 IT もありうるが疎水性親水性の観点から、上記 IT が優勢と予想している。金属 Al 以外の想定反応生成物の同定結果を、当日発表する。

【参考文献】(1) Y. Cheng and D. J. Schiffrin, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 92 (1996) 3685. (2) N. Nishi et al., *Chem. Commun.*, 51 (2015) 13638.　(3) Y. Kuroyama et al., *J. Electroanal. Chem.*, 881 (2021) 114959.　(4) C. J. Dymek Jr. et al., *Proc. Electrochem. Soc.*, 7 (1987) 93.

©The Polarographic Society of Japan

P16　柔粘性イオン結晶|油界面における電気化学

（京大院工）　○宮里 航司・横山 悠子・作花 哲夫・西　直哉

【緒言】　固体電解質を用いたエネルギーデバイスが盛んに研究されているが、固体電解質は液体電解質とは異なり、電解質の電極表面への濡れ性（電極との接合性）の制御が容易ではなく、界面イオン移動抵抗が高い傾向にある。柔粘性イオン結晶（IPC）はイオンのみからなる柔粘性結晶であり、固体状であるにもかかわらず塑性変形することから、電極表面への濡れ性が比較的良い固体電解質として注目されている。本研究ではこの IPC に着目し、濡れ性を考慮する必要のない IPC と液体との間の擬ソフト界面の電気化学を確立し、IPC 界面における電気二重層構造やイオン移動を評価することを目的とした。我々が最近行っている親水性イオン液体（IL）と油（O）との間の界面の電気化学研究[1]を背景に、親水性 IPC と O との間の界面の電気化学の基礎検討を行った。

【実験】　IPC には diethylammonium nitrate（DAN）[2]を、O には 1,6-dichlorohexane（DCH）を用いた。DCH には支持電解質として tetraoctylammonium tetraphenylborate を 10 mM となるように溶解させた。DCH を充填したマイクロピペットの先端を DAN に浸漬し、DAN|DCH 界面を横切るイオン移動のサイクリックボルタモグラム（CV）を記録し、電位窓を評価した。ピペット内外の電解質に浸漬した Ag/AgCl 線を疑似参照電極として用いた。

【結果】　DAN の示差走査熱量測定では、昇温過程（5 ℃/min）で 68-69 ℃において IPC から液体（この場合 IL）への相転移に帰属できる吸熱ピークが見られた。この温度より高温および低温で、つまり、それぞれ IL|O 界面、IPC|O 界面で、CV を測定した。80 ℃での IL|O 界面は 400 mV の幅の電位窓内で分極が可能であった。この電位窓は、我々が他の親水性 IL の IL|O 界面で報告した 150 mV [1]の倍以上の幅であり、IL|O 界面の電気化学の展開という観点から好ましい。温度を 15 ℃ずつ段階的に下げて同様に CV を記録していくと、電位窓は徐々に広がり、5 ℃での IPC|O 界面では、600 mV となった。冷却により IL から IPC に相転移したことによる CV の急激な変化は見られなかった。発表では、この分極性 IPC|O 界面において電位窓内で適度な疎水性を持つイオンをイオン移動させた CV の測定結果を示し、熱力学的・速度論的な議論をする予定である。

【参考文献】

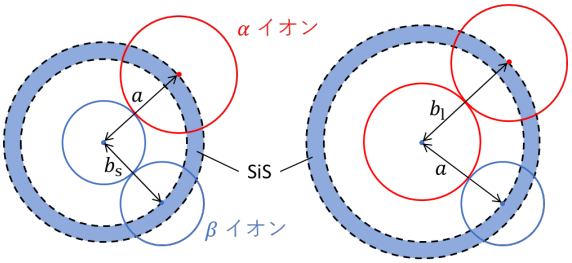
[1]　Y. Kuroyama et al., *J. Electroanal. Chem.*, 881 (2021) 114959.
[2]　H. Abe et al., *J. Mol. Liq.*, 269 (2018) 733.

©The Polarographic Society of Japan

P17　Smaller-ion Shell モデルの正しい活量係数解析式の導出

（東大 NMfD）　○杉本（すぎもと）　悠（ゆう）

【緒言】理想溶液と実在の電解質溶液の間にはずれが存在する。このずれを補正するために活量が導入され、活量は活量係数を通じて濃度と関係づけられる。活量係数とイオン強度の関係は古くから研究されており、デバイとヒュッケルにより初めて定式化された。その後も研究は続けられ、様々なモデルが提唱されてきた。そして近年、Fraenkel により Smaller-ion Shell(SiS)モデルが提唱された(図 1)。SiS モデルに基づいて Fraenkel が導出した活量係数解析式は実験結果をよく再現する。しかしながら、解析式の導出過程に理解できない点が数多く存在するため、Fraenkel の解析式の妥当性に疑問が生じた。そこで本研究では、SiS モデルに基づいた数値シミュレーションから活量係数を算出し、Fraenkel の解析式と比較することで解析式の妥当性を評価した。また Fraenkel とは異なる方法で解析式を導出した。



α、βイオンは異なる半径を持つ

図 1. SiS モデル

【結果】図 2 に数値シミュレーションと Fraenkel の解析式の計算結果を示す。低イオン強度では数値シミュレーションと解析式は一致したが、高イオン強度ではずれが大きかった。また SiS の厚み(= $a - b_s$)が厚くなるにつれてずれは大きくなった。よって Fraenkel の解析式は SiS モデルを正しく表現していないと結論した。このため、実験結果を Fraenkel の解析式とフィッティングすることにより得られるイオンサイズパラメータは物理的に意味のないものである。不適切な解析式の導出は、SiS 領域に小さなイオンと大きなイオン両方が存在するという近似が原因であると考えた。そこでそのような近似を行わず、Fraenkel とは異なる方法で新たに解析式を導出した。この解析式は数値シミュレーションとよく一致することから、SiS モデルを正しく表現する式と考えている。

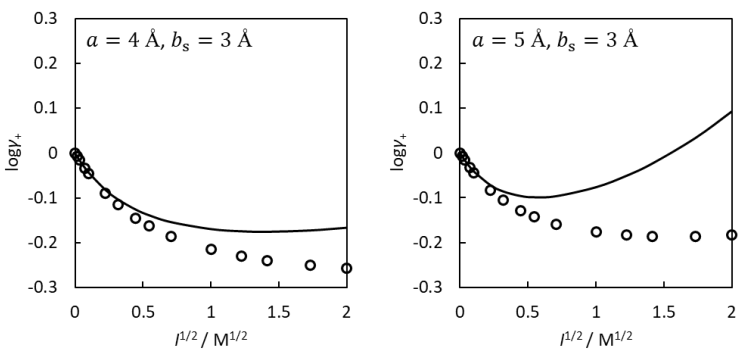


図 2. 活量係数のイオン強度依存性
(実線：Fraenkel の解析式、〇：数値シミュレーション)

©The Polarographic Society of Japan

P18　カフェイン酸のクーロメトリー検出における電解セル依存性について

([1] 神戸大院海事・[2] 神戸大院科学技術イノベ、・[3] 神戸大院理)
○菅野宙依[1]・松本健嗣[1]・辻野義雄[2]・大堺利行[3]・堀田弘樹[1,2]

【緒言】抗酸化剤のラジカル消去反応において、抗酸化剤からラジカル種への電子移動反応は、抗酸化反応を解明する際に最も重要なステップである。電気化学測定は電子移動反応にかかわる物質の基礎物性(酸化還元電位、反応電子数 n 、電子移動速度など)を明らかにする際に有用である。n はクーロメトリーにより求められる。通常、全電解が達成されるのであれば、n は測定流速 f やセルの形状に依存しない。しかしポリフェノール類では、酸化後にバルクにおいて多量化を伴う後続反応が生じ、還元剤として作用する物質を生成する [1)]。そのため、セル内での後続反応の進行度合いにより n が変化すると考えた。そこで本研究では、電解セル内容積が異なる 4 種類のフロー全電解セルを用いて、カフェイン酸(ポリフェノールの 1 種)の n の変化を測定した。

【実験】4 種類のフロー全電解セル a～d (セル容積: a < b < c < d)を用いて、0.5 M KCl 水溶液をキャリアー溶液とし、0.25 mM フェリシアン化カリウム及び、0.25 mM カフェイン酸の FIA 分析（f = 0.05～2.0 mL/min）にて n を測定した。カフェイン酸の分析では、3 つの pH 条件(3.8, 6.5, 8.0)でそれぞれ測定した。

【実験結果】フェリシアン化カリウムの測定では、最もセル容積が小さいセル a で、f > 0.2 mL/min にて、全電解が達成できず n < 1 となったが、それ以外の条件で f に依存せず n = 1 となり全電解が確認できた。カフェイン酸を pH 8.0 条件で測定した結果を図 1 に示す。低流速になるに従い、n が 2 よりも大きくなり、かつ、n の値はセルによって異なる結果となった。カフェイン酸が酸化された後、後続反応により還元力を取り戻し、n が増加していることが確認できた。この傾向は HPLC の検出法としてクーロメトリーを用いる際にも注意を要する。

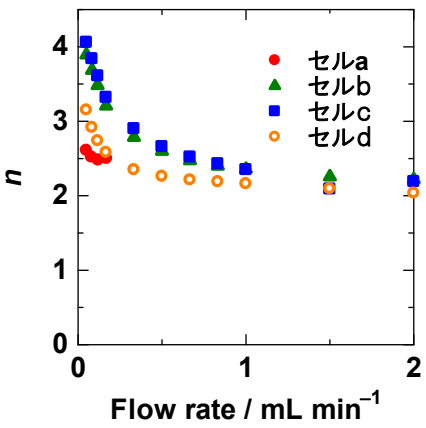


図1. カフェイン酸の酸化電子数nの流速依存性

1) H. Hotta et al., *Biochim. Biophys. Acta*, **2002**, *1572*, 123.

©The Polarographic Society of Japan

P19　パラジウムめっき電極の電解処理における有機物添加効果の検証

(1 阪府大高専)　○中村 祥吾(なかむらしょうご)[1]・野田達夫(のだたつお)[1]

【緒言】バイオディーゼル燃料の副産物となるグリセリンは、現在、供給過剰状態にあり、その新たな利用先として燃料電池の開発が注目を集めている。グリセリン酸化電極としては、Pd などの貴金属が注目されているが、グリセリンの酸化を行った場合、不完全な酸化生成物が表面へ吸着し、触媒活性が低下してしまう課題を抱えている。当研究室では、Pd めっきを施した Ni 電極（Pd-Ni 電極）に着目しており、グリセリンを含む強アルカリ水溶液中で電解処理を施すことで、Pd の電極触媒活性が向上する新たな現象を報告してきた。電解処理は、下地となる Ni をグリセリン酸化触媒として機能させる過程であることから、その際に得られる酸化生成物が何らかの働きをしていると予想される。そこで、本研究では、様々なグリセリンの酸化物を用い、Pd-Ni 電極への電解処理効果の比較を行った。

【実験】Ni 電極をダイヤモンド研磨剤、およびアルミナ研磨剤で表面が鏡面になるまで磨き、蒸留水中で超音波洗浄を行った後、1.0 mM $PdCl_2$ を含む 0.5 M HCl 溶液中へ、温度 25 °C、攪拌条件下で 8 分間浸漬することにより Pd めっきを施した。作製した Pd-Ni 電極は、10 mM グリセリン、10 mM グリセルアルデヒド、あるいは 10 mM グリセリン酸を含む 1.0 M 水酸化ナトリウム水溶液に浸漬し、温度 25 °C で、–0.6 ～ +0.6 V の電位掃引を 10 周繰り返すことで電解処理を施した。電解処理後の Pd-Ni 電極は，10 mM グリセリンを含む 1.0 M 水酸化ナトリウム水溶液中で、掃引速度 0.02 V s^{-1} としたサイクリックボルタンメトリー(CV)測定を行うことにより評価を行った。

【結果】作製した各種 Pd-Ni 電極について CV 測定を行い、Pd を電極触媒として得られるグリセリンの酸化電流を測定した。図 1 に、掃引回数による酸化ピーク電流密度の推移を示す。電解処理を施した Pd-Ni 電極では、グリセリン酸＞グリセリン＞グリセルアルデヒドの順で電流密度の値が大きく、掃引を繰り返すことによる減少は見られなかった。この結果から、電解処理時に使用する有機物が有する官能基に着目すると、ヒドロキシ基に加え、カルボキシ基を有する有機物が、Pd 活性向上に寄与していることが示唆された。

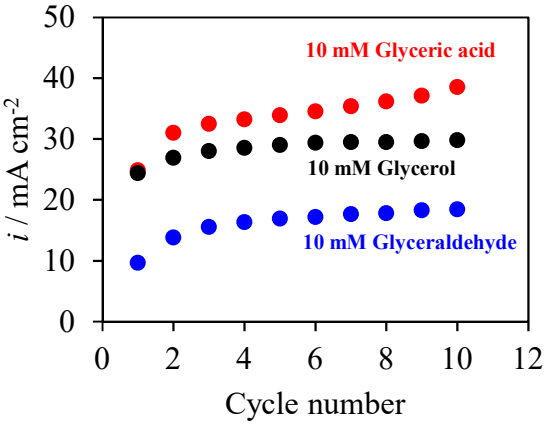


図 1. 様々な有機物を用いて電解処理を行った Pd-Ni 電極における掃引回数による酸化ピーク電流密度の推移

©The Polarographic Society of Japan

P20　交流電解を利用した干渉色アルミニウムの作製

（[1]阪府大高専・[2]阪府大院工）　○那脇健太[1]・岩本京佳[1]・椎木　弘[2]・野田達夫[1]

【緒言】アルミニウムの着色方法として，アルミニウム陽極酸化被膜の孔内へ有機染料を定着させる染色，あるいは金属を電析させる電解着色などが挙げられる．染色は様々な色彩を有するが耐候性に課題があり，一方の電解着色は耐候性に優れてはいるものの，色の種類が乏しい．また，これらの方法には数段階の処理工程が必要である．これまでに当研究室では，シュウ酸銅存在下シュウ酸水溶液中でアルミニウムに交流電解を施すことで着色させるワンステップの電解着色法を報告してきた．しかし，着色したアルミニウムの色は薄く，色落ちしやすいという課題があった．

本研究ではこれまでよりも濃く耐久性のある着色方法の確立を目指し，電解液中へアンモニアを添加することを試みた．また，電解時間を変えることで着色具合にどのような影響を及ぼすか検討を行った．

【実験】0.5 M シュウ酸水溶液 100 mL に，28 %アンモニア水溶液を 3 mL 添加し，さらに飽和量のシュウ酸銅を加えることで電解液を得た．アルミニウム板（5 cm×1.5 cm）2 枚を電解液へ浸漬し，交流電源装置を用いて周波数 260 Hz，実効値 10 V の電圧を 1 分間～10 分間印加した．電解に使用したセルにはウォータージャケットを備え付けており，恒温水循環装置に接続して温度を 25 °C に保った．着色後のアルミニウムはシュウ酸を除去するために，1 M 水酸化ナトリウム水溶液に 3 秒間浸漬し，純水で洗浄した後，ドライヤーで乾かした．また，アルミニウム表面の色は目視で観察し，深さ方向の元素分布をグロー放電発光分析装置（GD-OES）により分析した．

【結果】GD-OES の測定結果を図 1 に示す．アルミニウム板表面では，測定時間 25 s あたりからアルミニウムの存在量が上昇する様子が見られ，表面に細孔が形成されていることが確認できた（図 1a）．アンモニアを添加して着色したアルミニウム表面では，アルミニウムと反対に銅の発光強度が 17 s あたりから減少する様子が確認され，アルミニウム板表面だけでなく，細孔内の奥深くまで入り込んでいることが明らかとなった（図 1b）．

電解時間による色の変化は，当日の発表で報告する予定である．

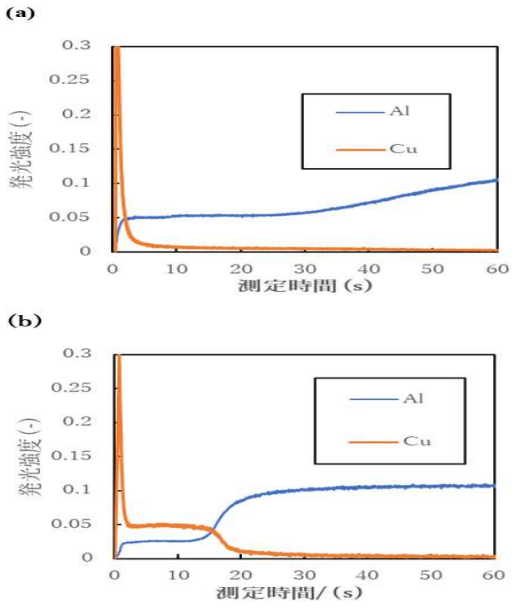


図 1 GD-OES 測定結果
(a) アンモニアなし，(b) アンモニアあり

©The Polarographic Society of Japan

P21　2種の導電性粉末電極を用いた実ポテンシャル測定

([1]信州大院総合理工・[2]信州大理)　○砂川(すながわ)　泉月(みづき)[1]・巽(たつみ)　広輔(ひろすけ)[2]

【緒言】実ポテンシャルはイオンをある相の外側から相内部まで移動させるエネルギー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、両者を常に更新するセルの端子間電位差を測定することにより、溶液中のイオンの実ポテンシャルが求まる。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に、各種導電性粉末電極を用いて水溶液中の塩化物イオンの実ポテンシャル測定を行なってきた。しかしながら炭素粉末とスズ粉末を用いた場合、同じイオンの測定結果に約 20 kJ mol^{-1} の差があった。そこで本研究では、実ポテンシャルの正確さを検証するため、それらを層状にまたは混合して実ポテンシャルの測定を行なった。

【実験】スズ粉末と炭素粉末を用いて、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/C

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両粉末を流下させた。測定に用いた粉末は蒸留水または有機溶媒で洗浄後、乾燥させて再利用した。

【結果】光電子分光法によるスズ粉末と炭素粉末の仕事関数はそれぞれ 4.81 eV、4.86 eV であったため、得られるセル電位はスズ粉末に対して炭素粉末が約 50 mV 正となると予想された。しかしながら、両粉末を層状にして流すと図 1 に示すように炭素粉末が約 150 mV 負のセル電位を与えた。このことから、異なる実ポテンシャルが得られる問題は、粉末の仕事関数の見積もりに起因するのではないかと考えられる。両粉末を混合した場合についても検討中である。

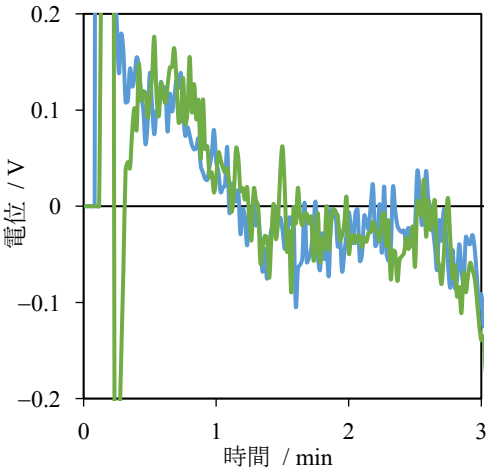


図 1. スズ粉末を 1 分間、炭素粉末を 2 分間流したときのセル電位

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

©The Polarographic Society of Japan

P22　インクジェットポーラログラフィーにおけるオーム降下の低減

（[1] 信州大院総合理工・[2] 信州大理）　○青木（あおき）　多恵子（たえこ）[1]・岡田（おかだ）　拓也（たくや）[1]・巽（たつみ）　広輔（ひろすけ）[2]

【緒言】当研究室では、これまでに自動更新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。しかし電極材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、キャピ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。当研究室のこれまでの取り組みにおいて、液状炭素の更新にピエゾ式インクジェット技術を用いた結果、再現性の高い吐出条件で測定することができるようになり、ポーラログラフィーが可能であった[1]。しかしながらノズル内の電気抵抗が大きく、オーム降下のためポーラログラムが横に広がった形となってしまった。そこで本研究では、細い金属線をノズル内に挿入することで電気抵抗を下げる検討を行った。

【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(アセトンを用いて表面処理済)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 を質量比 1：1.6 でプラスチック製 10 mL シリンジ内で混合した。得られた液状炭素をシリンジポンプで送液した。ピエゾ式インクジェットシステム PJK–200S (マイクロジェット)を用い、ノズル側面をピエゾ素子で押す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。ノズル内には直径 50 μm のステンレス線を挿入した。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^{-1} とし、ポジティブフィードバック回路を用いて *IR* 補償した。

【結果】1 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を観察することができた。対数プロットの傾きは、金属線を挿入しない場合は約 170 mV、挿入した場合は約 110 mV となり、金属線を挿入することでオーム降下を低減させ、より可逆に近いポーラログラムが得られた。

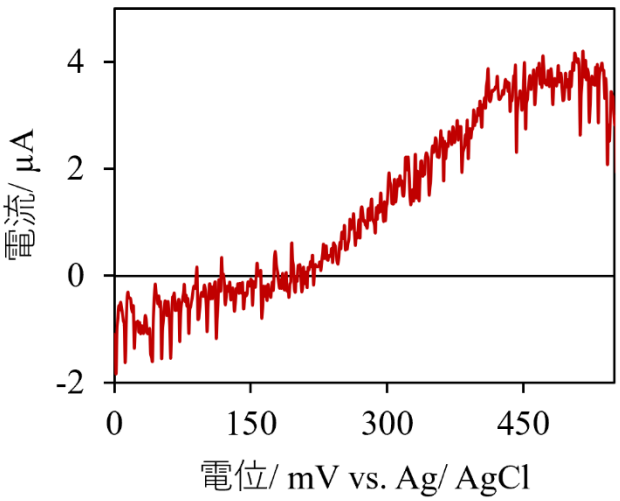


Fig. 1　1 mM $FcCOO^-$のポーラログラム
Stroke Velocity 200 μm / ms
Frequency 1 Hz

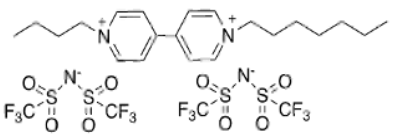
[1] X. Liu, T. Okada, F. Takahashi, J. Jin, H. Tatsumi, *Electrochem. Commun.*, **128**, 107069 (2021)

©The Polarographic Society of Japan

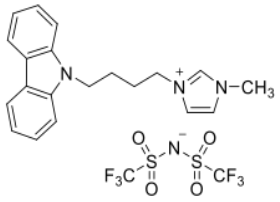
P23　カルバゾールとビオロゲンからなるレドックスイオン液体のエレクトロクロミズム解析

（長崎大院工）○寺野 公猛・田中 雄大・田原 弘宣・相樂 隆正

【緒言】 カルバゾールとビオロゲンを混合した電荷移動イオン液体(CTIL)を酸化還元すると、カソードではビオロゲンの 1 電子還元体(ラジカルカチオン)、アノードではカルバゾールの 1 電子酸化体が生成する。酸化されたカルバゾールは後続反応として電解重合が起こるが、生成物の特定は不十分であった。この CTIL を用いた研究は電気化学的な解析にとどまっているからである。本発表では、UV-vis-NIR 分光電気化学的手法による生成物のキャラクタリゼーションを報告する。



[C_4VC_7][TFSI]



[CzC_4ImC_1][TFSI]

図 1 CTIL の構成要素

【実験】 CTIL は図 1 に示すビオロゲンとカルバゾールからなるイオン液体であり、以前の我々の研究で合成したものを用いた[1]。CTIL を 2 枚の ITO 電極で挟むことで二極式セルを作製し、電圧制御下で透過吸収スペクトルを測定した。

【結果】 図 2(a)は 2 極セルの電圧印加前の開回路状態の透過スペクトルである。近赤外域の応答は CTIL 液膜の干渉(膜厚～30 μm)と ITO の反射に由来する。426 nm に CT 吸収ピークが確認された。このセルに 1.4 V の電圧を加えて定常に達したときの透過スペクトルが図 2(b)である。ビオロゲンの 1 電子還元体に帰属できる 609 nm と 400 nm の吸収バンドのほか、カルバゾールの酸化体に帰属される 862 nm と 1200 nm のブロードな吸収バンドが出現した。カルバゾールは酸化重合性を有するため、酸化された CzC_4ImC_1 が具体的にどのような形態をとっているのかは現時点で不明であるが、1200 nm は酸化されたカルバゾールのオリゴマーの吸収バンドの可能性がある。さらに電圧を大きくすると吸光光度計で記録できないほど吸収が大きくなり、解析ができなかった。現在 1.4 V より大きな電圧印加条件での吸収スペクトルの計測と酸化還元生成物の解析を試みている。

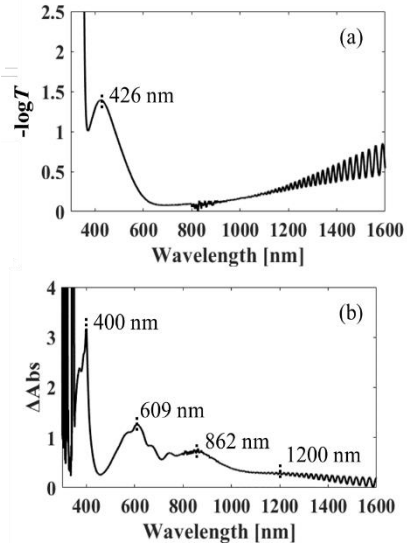


図 2　2 極セルの UV-vis-NIR スペクトル。(a)開回路状態の透過スペクトルで透過率の対数で表現している、(b) 1.4 V における透過スペクトルで、(a)のスペクトルに対する差吸収(Δ Abs(E) = -log$T$(E) + logT_0)で記録した。

[1] H. Tahara, Y. Tanaka, S. Yamamoto, S. Yonemori, B. Chan, H. Murakami, T. Sagara, *Chem. Sci.*, **12**, 4872-4882 (2021).

©The Polarographic Society of Japan

P24　無希釈無溶媒におけるビオロゲン型イオン液晶のサイクリックボルタモグラム

（長崎大院工）　○田川 隆成・田原 弘宣・相樂 隆正

【緒言】液晶は固体のような秩序性と液体のような高い運動性の側面を持っており、電子やイオンの輸送特性に興味が持たれる。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 ºC 以下で液相や液晶相を取りうる。これまでに無希釈無溶媒で液晶相を示す酸化還元活性イオン液晶の電気化学的研究はほとんど行われていない。特に酸化還元活性イオン液晶のボルタモグラム解析は、発表者が知りうる限り、報告例は皆無である。本発表では、溶媒や支持電解質無しで、酸化還元種自身が液晶相を示すビオロゲン型イオン液晶のボルタモグラムとデータの解釈を示す。

【実験】対象とするビオロゲン型イオン液晶は，示差走査熱量分析で相転移温度を把握している$[C_5VC_7][TFSI]_2$ (図 1)を用いた[1]。そこで，液相(70 ℃)と液晶相(30 ℃)の CV 測定を行った。CV 測定では Au マイクロ電極(d = 10 μm)を作用極、Pt 板を対極とした 2 極構成で、作用極電位は対極に対して制御した。試料は溶媒や支持電解質などと混合せず, 十分に加熱減圧乾燥させた neat の$[C_5VC_7][TFSI]_2$ を用いた。

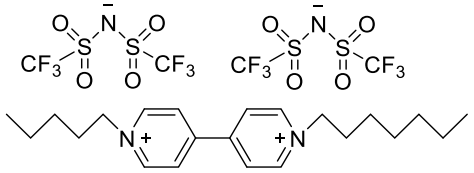


図 1. ビオロゲン型イオン液晶 $[C_5VC_7][TFSI]_2$ の構造.

【結果】液相である 70 ℃では、拡散律速様の CV 波形が得られた。一方，30 ℃の液晶相では 70 ℃と同じ電位範囲ではピークを得ることができなかったので，-2.0 V から 0.2 V ずつネガティブ方向に掃引電位範囲を広げていった。すると，-3.4 V にわずかな電流のピーク(図 2 の*で示す箇所)を確認でき，続いて折り返しで電流の跳躍が見られた（図 2 中の**で示す箇所）。この跳躍の原因は，ビオロゲンの 2 電子還元過程が起因していると考えている。-3.4 V のピークは，同じ電位範囲で CV サイクルを重ねるに従って，ポジティブにシフトしていった。ポスター発表では，CV のサイクル依存性や経時変化などのデータを踏まえ，ビオロゲン型イオン液晶の CV の解釈を説明する。

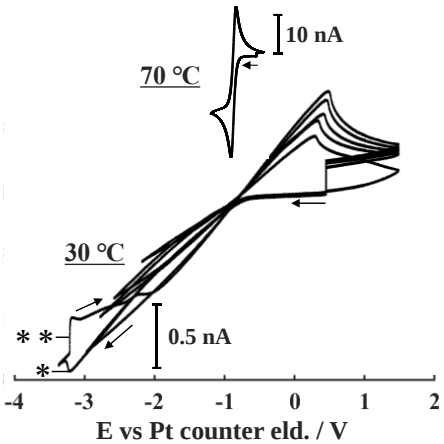


図 2. 70 ℃(液相)と 30 ℃(液晶相)における $[C_5VC_7][TFSI]_2$ の CV. 30 ℃の CV は，ネガティブ方向へ掃引電位を広げていったもの. ν = 50 mV / s

【参考文献】 [1] 田川 隆成, 田原 弘宣, 相樂 隆正, 第 66 回ポーラログラフィーおよび電気分析化学討論会, G15 (2020).

©The Polarographic Society of Japan

P25　アセトニトリル中のメチレンブルーが示す酸化還元応答の追跡及び還元状態の分光電気化学解析

（長崎大院工）　○松尾 昇吾（まつお しょうご）・田原 弘宣（たはら ひろのぶ）・相樂 隆正（さがら たかまさ）

【緒言】水溶液中のメチレンブルー(MB)の酸化還元による色は，プロトン付加を伴うMB の 2 電子還元によって青から無色へ変化することが知られている。一方，非水系では 2 段階の 1 電子還元を起こすことが報告されている[1]が，そのエレクトロクロミズムについては報告例がない。本研究では，プロトン付加を伴わないアセトニトリル(ACN)中におけるMB の分光電気化学特性について解明する。

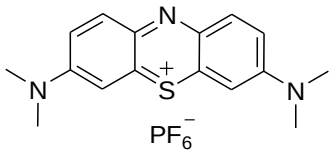


図 1.メチレンブルー MB の構造.

【実験】MB は，市販の塩化物塩を PF_6 塩にイオン交換し，再結晶精製したものを用いた。溶媒に ACN，支持塩としてテトラブチルアンモニウムヘキサフルオロホスフェート (TBAPF$_6$)を用いた。電解吸収スペクトルの測定では，作用極に白金メッシュ光透過電極，対極に白金メッシュ，擬参照極として銀ワイヤーを用い，光路長 0.3 mm の薄層セルを使用した。

【結果】図 2(A-b)に分光電気化学セルによる CV を示す。別のセルで Au ディスク電極を用いて測定した場合は可逆性の良い 2 段階の CV(図 2-A-a)を得ることができたが，ここで用いたセルでは除酸素が足りていなかったためか，2 段階目の還元の波形が崩れた。しかし，電解には差し支えないと判断し，溶液中の MB がそれぞれ MB^+，$MB^{\cdot 0}$，MB^-の酸化状態をとる電位に保持し，透過吸収スペクトルを測定したものが図 2(B)である。まず， 2 電子還元状態 MB^-に対応する-1.65 V のスペクトルでは，これまでに知られているように、可視域の吸収は完全に消失した。1 電子還元に対応する-1.05 V では，MB^+で見られた特徴的な 656 nm の吸収バンドが小さくなり，代わりに可視域に複数の吸収バンドが出現した。ポスター発表では，これらの帰属やボルタモグラムについて説明を行う。

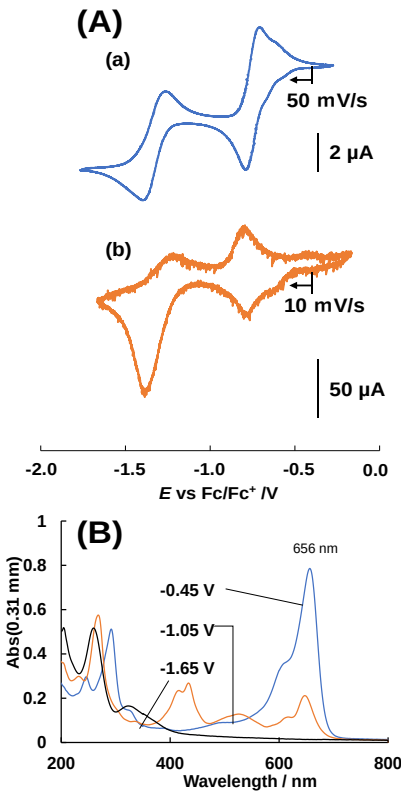


図 2 (A) (a)三極式 Au ディスク電極を用いた CV (b)分光電気化学セルを用いた CV。(B) -0.45 V (電位ステップ前)の MB 溶液の透過吸収スペクトルと，負方向へ電位をステップさせた際のスペクトル。溶媒は ACN，支持塩は 0.4 M TBAPF$_6$，MB の濃度は 0.5 mM.。

[1] J. A. Caram, J. F. Martinez Suarez, A. M. Gennaro, M. V. Mirifico, *Electrochim. Acta* **2015**, *164*, 353-363.

©The Polarographic Society of Japan

P26　溶融ビオロゲンポリマーとフェロセンによるエレクトロクロミックデバイスの評価

（長崎大学院工）○田熊 紗季(たくま さき), 田原 弘宣(たはら ひろのぶ), 相樂 隆正(さがら たかまさ), 村上 裕人(むらかみ ひろと)

【緒言】ポリ(イオン液体) (PIL)は，イオン液体部位を持つモノマーから合成されるイオン性高分子である。従来のイオン性ポリマーとは異なり，イオン液体のように様々な物質に対する溶解度あるいは相溶性を示し，かつポリマーのような機械的・熱的特性を有する。最近，我々は酸化還元活性で，エレクトロクロミズムを示すビオロゲンを基体としたビオロゲン型 PIL(VPIL(TFSI), 図 1)を合成した。本発表ではビオロゲン型 PIL を用いたエレクトロクロミック(EC)デバイスの構築とその着色挙動について述べる。

【実験】VPIL(TFSI)は，スチレンを片末端に持つアルキルビオロゲンのラジカル重合によって合成した。透析によって未反応のモノマーを除去後, イオン交換することで，室温で粘稠な VPIL(TFSI)を得た。EC デバイスを駆動させるためのアノード物質として, フェロセンを基体とするイオン液体([FcC_6ImC_1][TFSI])[1]を用いた。VPIL(TFSI)のビオロゲン単位と[FcC_6ImC_1][TFSI]がモル比 1:1 となるように混合し，この混合液を 2 枚の ITO 基板で挟むことで EC デバイスを作製した。

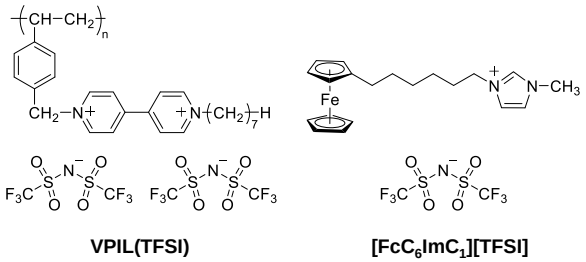


図 1. ビオロゲン型ポリイオン液体とフェロセンベースイオン液体の化学構造.

【結果】作製した EC デバイスに 1.2 V の電圧を印加した時の透過差吸収スペクトルを図 2 に示す。電圧印加に伴いビオロゲンの還元体(二量体)に帰属される 530 nm と 890 nm の吸収バンドが出現し，時間と共にそれらの吸光度が増加した。バンドの吸光度が一定になるまでに要した時間は約 1000 s であり，この時間は我々が以前報告した時間 80 s[1]よりも極端に長時間であった。これは VPIL(TFSI)の粘性が非常に高いためである。短絡時の 530 nm の吸収バンドの 90 %消色時間は 1500 s であった。VPIL(TFSI)を用いることで応答速度が遅くなる反面，着色時間の長寿命化が確認できた。この EC デバイスの着色速度や効率の解析についてはポスター時に発表する。

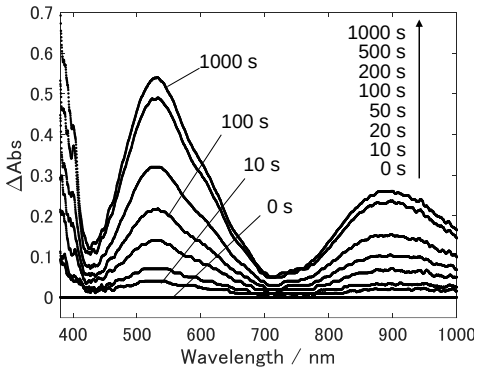


図 2. EC デバイスの透過差吸収スペクトルの経時変化。印加電圧は 1.2 V，各時間における透過スペクトルから電圧印加前の透過スペクトルを差し引いたものである。

[1] H. Tahara et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**, 1-6 (2019).

©The Polarographic Society of Japan

P27　フェロセン SAM の酸化還元挙動に溶液中およびフィルム状のポリアニオンは小さなアニオンとどのように異なる作用をするのか？

(長崎大院工)　○松岡 大地（まつおか だいち） ・ 相樂 隆正（さがら たかまさ）

【緒言】 電極上の SAM 末端部位の電荷が酸化還元によって変化するとき、溶液中の対イオンとの静電相互作用が SAM 修飾電極の挙動を強く支配する[1]。フェロセン SAM(Fc-SAM)と小さな無機アニオンやアニオン性界面活性剤の相互作用は詳細に検討されてきたが、ポリイオンの検討例は少ない。特に、アニオンサイトを表面に持つ高分子ゲルやフィルムが接した場合の挙動は興味深い。本研究では、Fc-SAM とスルホン基を持つポリアニオンとの相互作用が、SAM の状態と酸化還元挙動をどう支配するのか、題目の観点から精査することを目的とした。

【実験】鏡面研磨した多結晶金電極表面に、11-ferrocenyl-1-undecanethiol の SAM を修飾し、Nafion や PSS 分散液中、Nafion を SAM 上にキャストした状態、Nafion 膜に電極を押し付けた状態において、様々な電解質水溶液中でのサイクリックボルタモグラム(CV)等の測定を、Ag/AgCl-sat KCl を参照極として行った。

【結果】Fig. 1 の CV は全て 50 mM $KClO_4$水溶液中で得た。Fc-SAM 修飾電極の CV ピークは、(a)のように分裂した。これに Nafion 分散液中での酸化還元を経験させると、(b)の CV 波形となった。スルホン基を持つポリマー分子の不可逆吸着を示唆している。一方、(a)の Fc-SAM 上に Nafion 膜をイソプロパノール溶液からキャスト・成膜すると、(c)のように、(a)、(b)と同様の電位での酸化還元(Pc_1-Pa_1 対)に加え、0.15 V 付近の新たな Pc_2 と Pa_1 が対になった応答が出現した。Pc_1-Pa_1 対は、ClO_4^- の Nafion 膜透過性[2]を支持しており、また、KF 水溶液中では Pc_1 が消えることから、Nafion のスルホン基と SAM の $Fc^{0/+}$との相互作用を示す応答が共存して Pc_2-Pa_1 対が現れたことを示している。Fc-SAM に Nafion 膜を押し付けたのみの(d)でも、Pc_2 が出現した。これは、押し付けたフィルム表面スルホン基も、ClO_4^-に対抗して、$Fc^{0/+}$と相互作用することを物語る重要なデータである。

以上の結果から、巨視的フィルム表面にあるアニオンサイトと、SAM 上の電荷とがバインディングする相互作用が働き、電極表面の挙動に強く影響しうることがわかった。

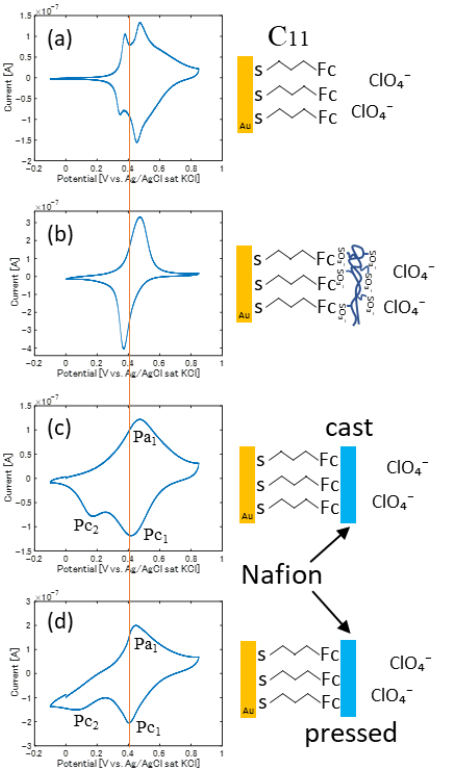


Fig. 1. CVs at a sweep rate of 50 mV/s in 50 mM $KClO_4$ for a Fc-SAM with four electrode surface condition settings: (a) Fc-SAM, (b) after redox in Nafion dispersion, (c) with Nafion film directly casted on the SAM, (d) with a Nafion film pressed to the electrode surface.

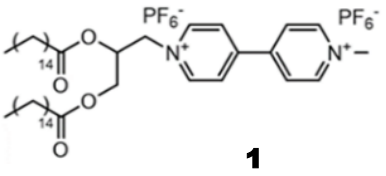
【参考文献】[1] G. Valincius *et al.*, *Langmuir*, **20** (2004) 6631. [2] A. M. Gómez-Marín *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **114** (2010) 20130.

©The Polarographic Society of Japan

P28　片末端に 2 本のアルキル長鎖を持つ両親媒性ビオロゲン分子の様々な化学環境での電気化学

(長崎大院工)　○宇都宮 貢（うつのみや みつぐ） ・ 相樂 隆正（さがら たかまさ）

【緒言】ビオロゲン環を酸化還元活性な親水性ヘッドとし、疎水鎖を結合させた両親媒性分子は、分子組織体の構成要素として興味深く[1]、市販されているものもある。しかし、片末端に 1 本鎖、または両端に 1 本ずつの 2 本鎖を付けた化合物がほとんどである。疎水鎖の配置の違いで多様な性質が期待される中、我々は、油水界面に配向膜を自発生成する性質をもつビオロゲン両親媒性分子を得る目的で、片末端に 2 本のアルキル鎖を配置した分子 **1**(Fig. 1)を合成した。この様式の分子の前例が無いため、まず様々な化学環境での電気化学挙動を明らかにすることを本研究の目的とした。



1

Fig. 1. Structure of a viologen-head surfactant, **1**.

【実験】化合物 **1** を合成・精製して PF_6^-塩とし、同定した。作用極には、熱分解グラファイトのベーサル面を peel-off した BPG 電極(見かけの巨視的表面積: $A = 0.15\ cm^2$)と、ベーサル面と垂直な面を露出した EPG 電極を用いた。参照極には、Ag/AgCl(sat-KCl)電極を用いた。

【結果】化合物 **1** は水に不溶だった。**1**-アセトン溶液をマイクロシリンジで BPG 電極上に塗布後、真空乾燥して作製した膜のサイクリックボルタモグラム(CV) を Fig. 2-a に示す。波形および掃引速度(ν)依存性から、A で規格化した塗付量(Γ) = 3.3 × 10^{-6} mol cm^{-2} ではν ≥ 5 mV s^{-1} で、Γ = 3.3 × 10^{-9} mol cm^{-2} ではν ≥ 200 mV s^{-1} で、ピーク電流(i_p)はν$^{1/2}$ に比例し、主に拡散に支配されていることがわかった。上記のν領域と、そのときの i_p が両者で異なることから、少なくともΓ = 3.3 × 10^{-9} mol cm^{-2} の系では、拡散層の末端は溶液との界面に到達していると推定できる。BPG 電極表面を **1** のアセトン溶液に接触させ、引き上げた直後に Ar ガスを吹き付け、残存溶液を飛散させ乾燥させた電極の CV を Fig. 2-b に示す。波形とν依存性から、ν ≤ 1 V s^{-1} では、薄層電気化学応答であることがわかった。

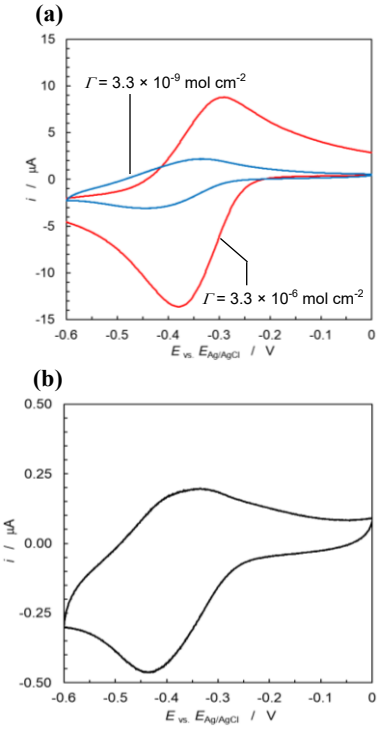


Fig. 2. CV at 50 mV s^{-1} for a BPG electrode with cast films of two different Γ (a) and the film prepared by adsorption & blown-off process (b).

いずれの系でも、測定前後での CV 電流の顕わな減少はなく、**1** は安定して BPG 電極表面上に存在することがわかった。単分子相当量を超える分子が存在すると、電子ホッピング機構による拡散型応答が得られたと理解できる。EPG 電極は、壁面をベーサル面とする巨視的表面に垂直なクレバスを多数もつが、BPG 電極と同じ電位に応答が得られ、やはりνを大きくすると拡散に支配された。

電極上の **1** が、二分子膜が集合した構造を取っているのかを解明し、集合構造と電気化学構造の関係の検討を進めている。

【参考文献】[1] J. H. Mondal, S. Ahmed, D. Das, *Langmuir*, **2014**, *30*, 8290.

©The Polarographic Society of Japan

P29　ITO 電極表面上へのシロキサン基礎膜とアミド結合を介して固定化したビオロゲンの酸化還元挙動

(長崎大工[1], 長崎大院工[2])　○中居 沙映[1], 養父 龍介[2], 相樂 隆正[2]
（なかい さえ　ようふ りゅうすけ　さがら たかまさ）

【緒言】 表面上にレドックス種の単分子膜を固定化した ITO 基板は、透過分光同時モニターが可能な電気分析化学用プラットフォームとなる。表面が平坦な ITO 基板が入手できることを前提に、理想的な単分子膜は、高密度・高配向性で安定であって、かつ酸化還元の可逆性が高く、応答性の高い官能性を持ったものである。シラン誘導体を原料として用い、浸漬及び後続反応を利用する簡便な作製法において、これら求める性質をどの程度まで同時に実現できるかを実験的に明らかにすることを目的とし、市販の平坦ITO電極に、2つのシロキサン膜をベースにしてビオロゲンの単分子膜（**図 1**）を作製してキャラクタリゼーションした。

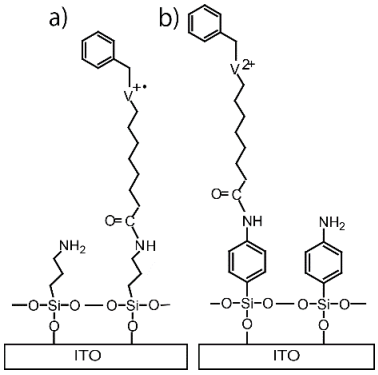


図 1. 電極表面の構造: アミド結合生成前のシロキサン構造も含めた (**a.** aminopropyl 型の APS、**b.** *p*-aminophenyl 型の APhS)

【実験】ITO 基板上に 2 つのアミン末端シラン化合物を固定化した後、片末端にベンジル基をもつカルボン酸ビオロゲンを、EDC/sulfo-NHS で アミド結合させた。リン酸緩衝溶液 (pH 7.0) を基礎溶液として様々な溶液中で、Ag/AgCl(sat-KCl)を参照極として測定を行った。

【結果】 APS および APhS を用いた電極の典型的な CV を**図 2** に示す。いずれの電極も、酸化還元ピーク電流が掃引速度に比例し、固定化されたビオロゲンの薄層電気化学応答を示している。それぞれの系での特徴は、APS 系でのピークセパレーションが小さい対称的な可逆性が高い波形と、APhS 系での大きなビオロゲン固定化量 (2.5×10^{-10} mol cm^{-2}) である。一方、電解質溶液中のアニオン効果は、APS 系では判然としなかったのに対し、APhS 系では、溶液中共存アニオンのソフトネスが高いほど、ビオロゲンへの強いアニオンバインディング[1]により、式量電位が negative にシフトした。APhS 系では、ビオロゲン部位が APS 系に比べ、比誘電率が低い環境にあると推定できる。APS 系で、電位変調可視吸収スペクトルの入射角及び偏光依存性から、ビオロゲンの長軸は平均的に表面法線から 30° 傾いて配向していることがわかった。

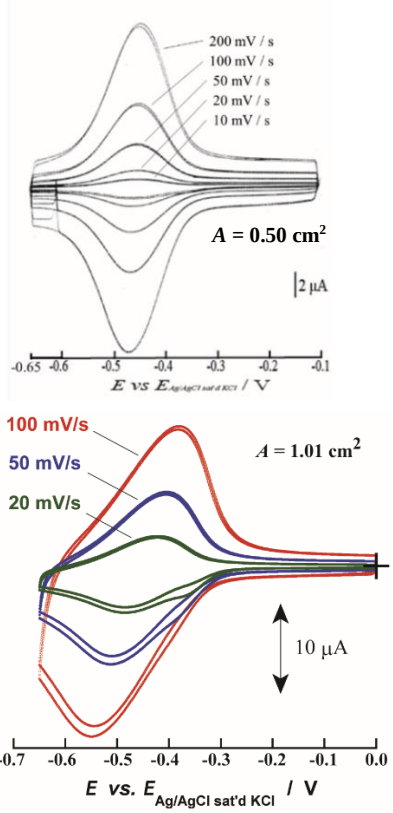


図 2. リン酸緩衝溶液 (pH 7.0) 中での修飾 ITO の CV：(上) APS 系、(下) APhS 系。

以上、それぞれの固定化膜でのレドックス応答の特徴が明らかになってきた。

【参考文献】 [1] T. Sagara *et al.*, *Langmuir* **1999**, *15*, 3823.

©The Polarographic Society of Japan

P30 ポリ-*L*-Lys ベースのビオロゲンペンダント高分子ヒドロゲルの電気化学

(長崎大院工)　○森下 輪太郎（もりした りんたろう） ・ 王 博（わん ぼう） ・ 相樂 隆正（さがら たかまさ）

【緒言】ポリ-*L*-Lys (PLL)にビオロゲンをアミド結合でペンダントし、更にグルタルアルデヒドで架橋したゲル（PLLV-GA-gel: **Fig. 1**）は、水中でビオロゲンを還元すると、380 秒以内に体積が初期の 3%まで急速収縮する [1,2]。しかし、酸化による体積の膨張は非常に遅い[1]。本研究では、水中浮遊状態の PLLV-GA-gel を還元剤で還元するときの機構と速度論を明らかにすることを狙う。また、このゲルは電極に押し付けた状態で酸化還元することから、電極/ゲル界面およびゲル内での電子移動を究攻する。いずれの検討も、電子授受が溶液中と電極上のどちらであっても、ゲル広域の酸化還元を拡張・加速し、収縮と膨張を加速することを目的とする。

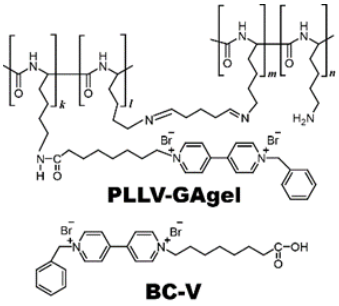


Fig. 1. Molecular Structure of PLLV-GA-gel

【実験】ビオロゲン(BC-V: **Fig. 1**)から PLLV-GA-gel を合成する際の PLL に、分子量 12 kd 及び 300 kd のものを用いた。ゲルのバルク還元剤に 3.0 M ジチオナイトナトリウム溶液、酸化剤には酸素飽和水液を用いた。電気化学測定では、ゲルを電極とガラスセル内面との間に挟み込んだ。

【結果】ビオロゲン導入率ξ = 0.2～0.3 の PLL_{12k}V-GA-gel と PLL_{300k}V-GA-gel の還元－再酸化を追跡した結果を **Fig. 2** に示す。300 kd の方が初期収縮速度は速く、より短時間で収縮飽和に達するが、12 kd の最大収縮率の方が大きい。重合度が大きい 300 kd の方が鎖内のビオロゲン間電子移動が長距離で起りうるため、収縮の際にビオロゲンの鎖内・鎖間のダイマー化が広域で速く起こったと推定した。

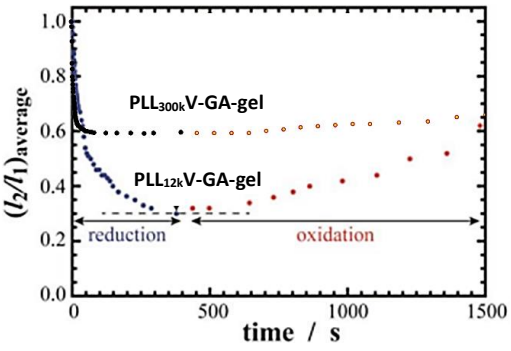


Fig. 2. First reduction and subsequent re-oxidation of PLLV-GA-gels of different PLL-molecular weights floating in water.

Fig. 3 に、Au 電極表面に接触させた PLL_{12K}V-GA-gel のサイクリックボルタモグラム(CV)を示す。掃引速度(v)が 2 mVs^{-1}～200 mVs^{-1} の範囲で、主に拡散が律速したが、v < 5 mVs^{-1} ではピーク電位差は常に 31 mV であり、電極との界面からの電子移動が広がらず薄層電気化学応答を示す領域が共存することを示唆している。

遅い拡散による還元状態の伝搬を超えた高速の電子移動で収縮・膨張を電極での電子移動で制御できるようにするため、ゲル内の電子移動の加速と広域化のための検討を進めている。

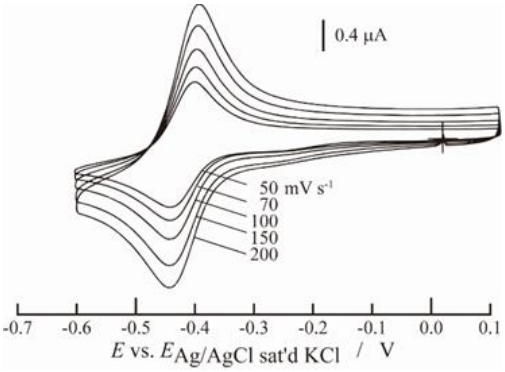


Fig. 3. CV of PLL_{12k}V-GA-gel in 50 mM phosphate buffer (pH = 7.0) on a Au electrode (0.020 cm^2).

【参考文献】[1] B. Wang, H. Tahara, T. Sagara, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, *10*, 36415. [2] T. Sagara, H. Tahara, *Chem. Rec.*, **2021**, *21*, 2375.

©The Polarographic Society of Japan

P31　カーボン複合微粒子による溶存酸素の電気化学的検出

(1 兵庫県大理・2 旭川高専)　○武内(たけうち)　森史(もりふみ)[1]・鈴木(すずき)　雅登(まさと)[1]・安川(やすかわ)　智之(ともゆき)[1]・小寺(こでら)　史浩(ふみひろ)[1, 2]

【緒言】 酸素還元反応は，腐食，電解合成，センサー，燃料電池，光合成，呼吸など産業的および生物学的システムの基本反応である．これまでに膨大な研究がなされており，特に電極触媒開発は，精力的に取り組まれている．最近では，種々の応用が可能である粉末電極触媒に関心が集まっており，安価かつ高活性な非貴金属系粉末電極触媒の探索がなされている．我々は，新たに合成した金属微粒子を内包するオニオンライクカーボン（M@C）粉末に優れた酸素活性を見出した．そこで本研究では，このM@C 粉末の溶存酸素センサーへの応用を目指し，電気化学的な評価を行ったので報告する．

【実験】 任意濃度の溶存酸素溶液は，酸素飽和溶液に任意量の亜硫酸ナトリウムを加えて調製した．支持電解質として KCl（Wako）を選択した．溶媒には，Milli-Q 水製造装置により精製した超純水（18.2 MΩ・cm）を使用した．電気化学的測定は，電位掃引ユニットを備えたデジタルポテンシオスタット（北斗電工製）を使用し，作用電極として M@C/Nafion 修飾前後の GC 電極 (ϕ=3.0 mm) , 参照極として Ag/AgCl (BAS), 対極として螺旋 Pt 線で構成される 3 電極式とした．M@C/Nafion 修飾 GC 電極は M@C/Nafion 溶液を GC 電極上にドロップ後，加熱乾燥し作製した．

【結果】 任意濃度の溶存酸素溶液のリニアスイープボルタモグラムを図 1 に示す．図 1 から,およそ-0.2 V vs. Ag/AgCl から, 溶存酸素の還元反応に基づく還元電流が観察された．亜硫酸ナトリウムは, 溶液内の溶存酸素を固定化させることから, 亜硫酸ナトリウム濃度が増加するにつれて電流値の減少が観察された．修飾前後の GC 電極によるボルタモグラム(曲線 a, e)を比較して反応開始電位が異なることがわかった．以上のことから,溶存酸素センサー用電極としての可能性が示唆された．

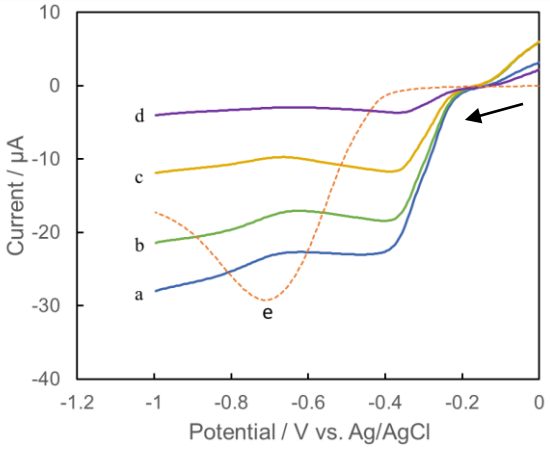


図 1. M@C/Nafion 修飾 GC 電極による a) 0, b) 10, c) 50, d) 100 mM の亜硫酸ナトリウムを添加した酸素飽和溶液 (KCl(aq.) pH5.25)のリニアスイープボルタモグラム．(e) 非修飾 CG 電極による酸素飽和溶液(KCl(aq.) pH5.25)のボルタモグラム．掃引速度=50 mV s^{-1}.

©The Polarographic Society of Japan

P32　誘電泳動による標的表面抗原発現細胞の識別技術を利用した細胞分化の追跡

（兵庫県大院理）　○安川智之（やすかわともゆき）・竹内梨乃（たけうちりの）・水口悠暉（みなくちゆうき）・鈴木雅登（すずきまさと）

【緒言】細胞は化学的刺激を受容すると分化する．この分化の進行，方向を制御するためには薬剤（種類，濃度，時間）と分化の連関を迅速で簡便に調査する方法が必要となる．微小空間に不均一電場を形成することにより誘発される誘電泳動を用いると細胞を一括で迅速に配列することができる．また，電極を 3 本以上組み込み，印加周波数と電圧を制御すると，電場パターンを簡単に変換できる．我々は，これまで，この技術を用いて表面抗原発現細胞の識別を行った．本研究では，細胞配列体の変換技術を用い，HL60 細胞の分化誘導に伴う CD13 抗原および CD11b 抗原の発現の追跡を行った．

【実験】下面に ITO 製の交互くし型マイクロバンドアレイ電極（バンド電極 A と B を有する），上面に ITO 平板電極を配置した誘電泳動デバイスを作製した．バンドアレイ電極のギャップ領域に抗 CD13 抗体または抗 CD11b 抗体を固定化した．上下基板間に CD13 抗原を恒常的に発現している HL60 細胞懸濁液を導入した．下面のバンド電極 A および B と上面の ITO 電極間に負の誘電泳動（n-DEP）が作用する周波数領域の交流電圧を印加し細胞を電極間ギャップに配列した. この状態を 1 分間保持し，バンド電極 B の電圧をゼロにした. 全細胞数に対するギャップ領域に残った細胞数を細胞捕捉率とした. レチノイン酸を含む培地中で細胞培養し, 培養時間に対する細胞捕捉率を評価した.

【結果】n-DEP を用いて，抗 CD13 抗体を固定化したギャップ領域に細胞を配列後，バンド電極 B の電圧をゼロにすると，30%程度の細胞がギャップ領域に残り, それ以外はバンド電極 B 上に移動した. これは，電場の弱い領域がギャップからバンド電極 B に変換されたためである．よって，移動しなかった細胞は CD13 抗原を細胞膜に提示している．分化誘導剤であるレチノイン酸を含む溶液で培養した細胞の，捕捉率は減少した．抗 CD11b 抗体を固定化した下面基板を用いた場合，分化誘導前の細胞には CD11b がほとんど発現しておらず，分化誘導剤で培養すると CD11b 抗原の発現がアップレギュレートした．これは，免疫染色の結果と極めてよく一致した．

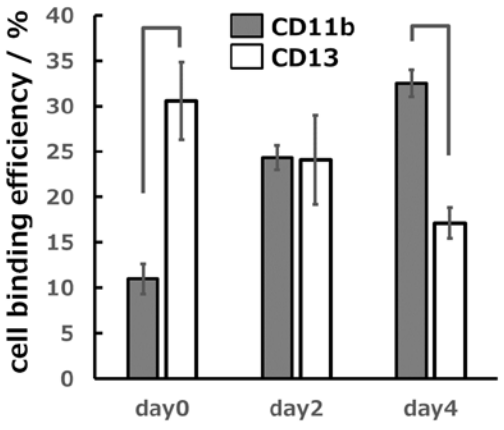


図 1. レチノイン酸を含む培地中で異なる期間培養した HL60 細胞の捕捉率.（灰色）抗 CD11b 抗体固定化基板を用いた場合.（白）抗 CD13 抗体固定化基板を用いた場合.

©The Polarographic Society of Japan