

第69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

2023年 10月 25日（水）・ 26日（木）

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

開催地 長崎県五島市（福江島）

（2023年 11月 6日 一般公開予定）

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

(講演要旨集用抜粋・受付情報等追加)

第 69 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 2023年10月25日(水)・26日(木)

討論会会場 福江文化会館(福江島:長崎県五島市) ※現地開催のみ

(〒853-0018 五島市池田町1番2号

電話: 0959-72-2161 公式サイト: <http://www.city.goto.nagasaki.jp/>)

ホールおよび1F ホワイエ

※講演を行うホールの座席は劇場型で、小机等は付いていないタイプです。

※若手参加者へのお願い: 会場のポスターボード等の設営作業を1日目開会前の8:30から、撤収作業を2日目閉会直後の16:20から行います。可能な方は、軍手を配布しますので、怪我や着衣損傷のないように留意して手伝って下さい。

交通

空路: 福岡空港及び長崎空港から福江空港

海路: 長崎港(長崎空港からバス1時間強、西九州新幹線長崎駅から徒歩15分)からのフェリー(280分程度)またはジェットfoil(85分程度)で福江港までまたは、博多港を深夜に発つフェリーが翌朝に福江港着

懇親会 2023年10月25日(水)19:00から 会場: 「はたなか」本店3F エクラタン
(〒853-0002 五島市中央町7番20号 討論会場から徒歩4分)

電話: 0959-72-3346 <https://www.hatanaka.cc/>

討論主題 「動的な電気化学制御界面」

3年間のコロナ禍を経て、研究者は、国内外の学会、共同研究・討論先、出張測定などでの動きをほぼ取り戻しています。フットワークの広がりや人の動きの再開は、研究活動も軽快また玄奥に展開させ、都市から離れた地であっての議論をも活性化します。電気化学界面現象は、動的な世界です。分子・原子から巨大分子レベル、更にはマクロ系までの動的側面は、あらゆる解析的電気化学、応用電気化学で顕わであるか、そうでないように見えても氷下で泉流します。本討論会では、上記主題を明かすか秘めるかに関わらず、遣唐使が学問を希求し命がけで旅立った島で、広く捉えた電気分析化学分野の密度の高い討論を行います。

総会・表彰式 2023年10月25日(水) 13:50~14:20

討論会参加の会員は総会に出席して下さい。引き続き表彰式を行うので、会員ではない参加者も総会からご列席下さい。

受賞講演 10月25日(水)

志方国際メダル受賞者

相樂 隆正 氏 (長崎大学大学院工学研究科)

「電極/溶液界面における動的過程の解析的電気化学研究」

招待講演 10月26日(木)

松田 直樹 氏 (産業技術総合研究所センシングシステム研究センター)

「電極/溶液界面におけるタンパク質の直接電子移動反応のスラブ光導波路分光法によるその場観察」

今林 慎一郎 氏 (芝浦工業大学工学部)

「二酸化硫黄の酸化に適した電極の検討」

一般発表

1) 口頭発表

一般・学生講演とも、1件15分。質疑応答時間3～5分を確保下さい。

発表にあたりパソコンをご持参ください。発表では液晶プロジェクターを使用します。

RGBまたはHDMI以外の出力(ミニ端子など)の場合、接続に必要な変換コネクタ等は必ず各自でご準備ください。

2) ポスター発表 (2023年10月25日(水)午前中)

ポスター掲示用ボード(平面)上への最大掲示可能領域は縦180cm・横90cmで、下方が発表者側に張り出す傾斜がわずかにあります。画鋸かメンディングテープを用意します。

ポスター発表は、10:50-12:30に1Fホワイエで行います。講演者は、全体の発表時間の半分以上、ポスター前で説明・質疑応答をお願いします。学生の発表(リストの*マーク)については、奇数番号の審査を11:00-11:40に、偶数番号の審査を11:50-12:30に行います。

ポスター発表フラッシュトーク【90秒以内厳守/poster】を、ポスター発表前に実施します。ポスター発表者全員が、ポスターの内容と注目してほしいポイントを、原則スライド3枚以内で次々と壇上で話します。講演者は、発表用ファイル(PDF)を10月23日(月)18:00までに、指定のストレージに、指示したファイル名を付けて提出して下さい。

ファイル名:「ポスター番号_発表者(○印講演者)の姓またはfamily name_version番号」をアンダーバー1つずつで繋ぐ(例:「P33_長崎_1.pdf」)。version番号は、受け取りフォルダにファイルをアップロードした回数で、1回目のアップロードでは「1」になります。

提出先の受け取りフォルダ (学会 Web ページ <http://www.polaro.jp/> にも記載)

<https://nudrive.nagasaki-u.ac.jp/public/BgYqgc5KTDt17o8vrlDLafcnH3voCKS-kgAEIgoea7j>

詳細は、プログラムの末尾(※ポスター講演について)を参照して下さい。

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。

参加登録費 (当日受付にてお支払いください)

予約登録: 一般会員(一般) 4,000円, 学生 1,000円, 非会員(一般) 5,000円

当日登録: 一般会員(一般) 5,000円, 学生 2,000円, 非会員(一般) 6,000円

※非会員が協賛学会の正会員の場合は、会員と同額になります。

懇親会費（必ず予約の上、当日受付にてお支払いください）

予約登録：8,000円 但し、学生は4,000円

（定員に余裕がある場合のみ、当日受け付けることがあります。その場合は、9,000円（学生5,000円）とします。）

受付 1日目 9:00 開始予定

参加登録費（懇親会参加者は参加費を加算）額を釣銭のないようご準備頂けると助かります。

討論会世話人

相樂 隆正（さがら たかまさ）

〒852-8521 長崎市文教町 1-14 長崎大学大学院 工学研究科 物質科学部門

電話とFAX：095-819-2676

E-mail：polaro2023nagasaki@gmail.com（討論会専用アドレス）

sagara@nagasaki-u.ac.jp（世話人のみに直通）

（※急ぎの返答が必要な場合は、後者のアドレスをお使いください。）

学会事務局

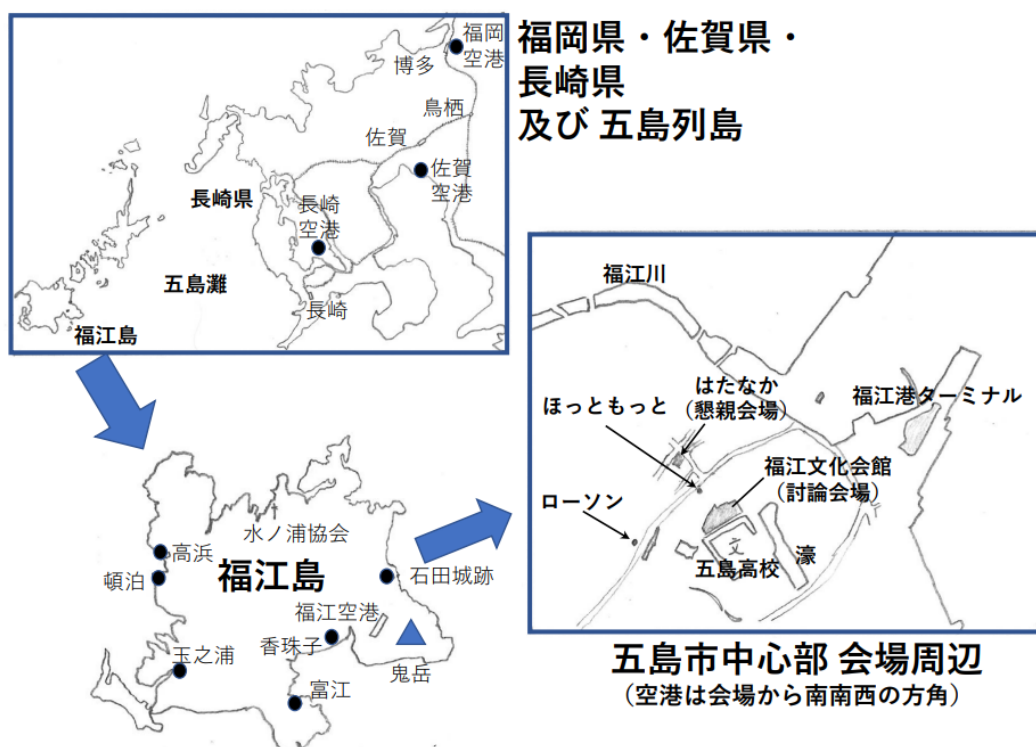
〒606-8502 京都市左京区北白川追分町

京都大学大学院農学研究科応用生命科学専攻内

電話：075-753-6393 FAX：075-753-6456

E-mail：kitazumi.yuki.7u@kyoto-u.ac.jp

会場案内地図



第 69 回ポーラログラフィーおよび電気分析化学討論会 プログラム

講演時間：招待講演(I)40分，受賞講演(J)50分，一般講演(G)・学生講演(S)15分
(そのうち質疑応答時間：招待講演/受賞講演：5～10分，一般発表・学生講演3～5分)

ポスター掲示用のボードサイズは縦長（最大掲示可能領域：縦 180 cm・横 90 cm）

学生の発表には番号に（*）印が付いています（審査対象）

（注）座長は変更される場合があります

1 日目

10/25(水)	実 施 内 容
8:30-9:25	会場設営 / ポスターボード設置 / ポスター掲示@ホワイエ
9:30-9:35	開会の挨拶
9:40-10:50	<p style="text-align: center;">ポスター発表フラッシュトーク【90秒以内厳守/poster】 ポスター講演一覧参照（司会と時間管理：植松宏平・東 智弘）</p> <p>ポスター発表者全員が、ポスターの内容と注目してほしいポイントを、原則スライド3枚以内で次々と壇上で話します。</p>
10:50-12:30	<p style="text-align: center;">ポスター講演(ホワイエ) P01-P32</p> <p style="text-align: center;">ポスター講演リスト参照（ポスター会場座長：田原弘宣）</p> <p>※講演者は、全体の発表時間の半分以上、ポスター前で説明・質疑応答をお願いします。学生の発表(リストの*マーク)については、奇数番号の審査を11:00-11:40に、偶数番号の審査を11:50-12:30に行います。</p>
12:30-13:50	昼 食
13:50-14:15	総 会 (前田会長，吉田庶務理事，北隅会計理事，巽編集理事ほか)
14:15-14:20	志方国際メダル授賞式

時間帯	番号 (座長)	講演者	講演タイトル
14:20-15:10	J-1 (前田)	相樂隆正(長崎大院工)	志方国際メダル受賞講演:「電極/溶液界面における動的過程の解析的電気化学研究」
15:10-15:20	休 憩		
15:20-15:35	G-1 (吉田)	○北條正司，高瀬佳織，與那原良徳（高知大理）	ハロゲン酸(HXO ₃ , X = Cl, Br, I)溶液中の純金およびステンレス鋼の溶解または腐食反応
15:35-15:50	G-2 (吉田)	○横山悠子 ^{1,2} ，山本雅博 ³ ，加納健司 ² （ ¹ 京大院工， ² 京大 SACI， ³ 甲南大理工）	電池系サイクリックボルタンメトリーにおける泳動効果の重要性

15:50-16:05	S-1* (吉田)	○中尾彰宏, 平井暖人, 西井成樹, 定永靖宗, 山本陽二郎, 椎木 弘 (阪公大院工)	人工抗体金属ナノ構造体によるバクテリアセンシング
16:05-16:20	S-2* (吉田)	○渡邊康介 ¹ , 巽 広輔 ² (¹ 信州大院総合理工, ² 信州大理)	交流信号重畳法によるインクジェットポーログラフィーの IR 補償
16:20-16:35	休 憩		
16:35-16:50	S-3* (巽)	○伊原康平, 横山悠子, 西直哉, 作花哲夫 (京大院工)	緩衝作用を持つ溶液における電極表面局所 pH の回転リングディスク電極を用いた測定法の確立
16:50-17:05	S-4* (巽)	○池田 光 ¹ , 床並 朗 ¹ , 田辺みゆ ¹ , 藤田昌司 ² , 山本陽二郎 ¹ , 定永靖宗 ¹ , 椎木 弘 ¹ (¹ 大阪公立大院工, ² (株)イーシーフロンティア)	テトラブリウム塩の電流応答に基づいた細菌活性評価法の開発
17:05-17:20	S-5* (巽)	○中田武志, 外間進悟, 前田耕治, 吉田裕美 (京工織大院工)	血液中カリウムイオンの電量測定

2 日 目

10/26(木)	番号 (座長)	講演者	講演タイトル
9:15-9:30	S-6* (坂江)	○Citra Dewi Rakhmania ¹ , 足立大宜 ² , 宋和慶盛 ² , 北隅優希 ² , 白井 理 ² , 富永 昌人 ¹ (¹ 佐賀大院理工, ² 京大院理工)	Ultra-Highly Sensitive Detection of Alcohol Skin Gas Utilizing Cellulose Nanofiber Film Platform Electrode Modified with PQQ-ADH Enzyme
9:30-9:45	S-7* (坂江)	○中居沙映, 相樂隆正 (長崎大院工)	ITO 電極上のビオロゲン配向膜の構造制御と機能
9:45-10:00	S-8* (坂江)	○鈴木啓朗 ¹ , Pavel M Usov ¹ , 和田雄貴 ¹ , 張 望 ¹ , 芳賀正明 ^{1,2} , 河野正規 ¹ (¹ 東工大院理, ² 中央大研開機)	不安定なアザフェナレニル誘導体配位子を有するルテニウム錯体の電気化学特性
10:00-10:15	S-9* (椎木)	○木下陽介 ¹ , 作花哲夫 ¹ , 佐々木浩一 ² , 横山悠子 ¹ , 西直哉 ¹ (¹ 京大院工, ² 北大院工)	プラズマ 水溶液界面を横切るファラデー電流の制御と電位依存性の解析
10:15-10:30	S-10* (椎木)	○阿辻 克幸 ¹ , 巽 広輔 ² (¹ 信州大院総合理工, ² 信州大理)	流動炭素粉末電極を用いた実ポテンシャル測定における電解質の種類と濃度の影響
10:30-10:45	休 憩		

10:45-11:00	G-3 (白井)	○樋上照男 ^{1,2} , 中村稜雅 ¹ , 紀本岳志 ¹ (¹ 紀本電子工業株式会社, ² 信州大理)	アニオンラジカルを負極活物質に用いる電池の開発 I 概念設計
11:00-11:15	G-4 (白井)	○城間 純, 倉谷健太郎 (産総研電池技術研究部門)	等価回路の推定に適した電気化学インピーダンス図示法
11:15-11:55	I-1 (白井)	○松田直樹 (産業技術総合研究所センシングシステム研究センター)	電極/溶液界面におけるタンパク質の直接電子移動反応のスラブ光導波路分光法によるその場観察
11:55-13:20	昼食 (審査データを 12:00 までに提出)		
13:20-14:00	I-2 (富永)	○今林慎一郎, 西嶋陽之, 安達海斗, 名嘉泰史 (芝浦工大)	二酸化硫黄の酸化に適した電極の検討
14:00-14:15	G-5 (西)	○青木幸一 ¹ , 劉 圓圓 ² , 陳競鳶 ¹ (¹ 電化博物, ² 福井大院工)	双極子相互作用によるネルンスト平衡の遅れ
14:15-14:30	G-6 (西)	○坂江広基 ¹ , 武内大和 ² , 濱野吉十 ² , 丸山千登勢 ² , 西山嘉男 ¹ , 永谷広久 ¹ (¹ 金沢大物質化学, ² 福井県大生物資源)	液液界面における細胞膜透過性ペプチド修飾色素の吸着反応挙動
14:30-14:45	G-7 (西)	○垣内 隆 (pH 計測科学ラボ)	いわゆる Harned 電池に液間電位差は無いのか?
14:45-15:00	休憩・15:00 までにポスターを撤去		
15:00-15:15	G-8 (永谷)	○植松宏平, 奈良裕希, 民谷健人, 片野 肇 (福井県大生物資源)	フルオラス溶媒 水界面イオン移動反応を利用したフルオラスイオン選択的分析法の検討
15:15-15:30	G-9 (永谷)	○白井 理, 莊 葦白, 宋和慶盛, 北隅優希 (京大院農)	脂質二分子膜を介したイオン透過
15:30-15:45	G-10 (永谷)	○足立大宜, 宋和慶盛, 北隅優希, 白井理 (京大院農)	疎水領域の欠損による直接電子移動型フルクトース脱水素酵素の可溶性発現
15:45-16:00	G-11 (永谷)	○東 智弘 ¹ , 西山 洋 ² , 脇島海晴 ³ , 永岡 章 ³ , 吉野賢二 ³ , 堂免一成 ^{2,4} (¹ 宮崎大 TT, ² 東京大, ³ 宮崎大院工, ⁴ 信州大)	透明絶縁基板上に作製した窒化タンタル光電極の半導体特性の評価
16:00-16:20	学生「優秀発表賞」発表・表彰 記念撮影(受賞者[壇上]・参加者[前詰めで着席し、壇上から撮影]) 閉会の挨拶		
16:20-16:55	ポスターボード等の撤収		

ポスター講演一覧

座長： 田原弘宣

番号	タイトル	発表者	所属
P01*	卵殻膜への重金属イオンの濃縮に及ぼす膜構造の影響-イオン移動ポルタンメトリーによる観察-	○竹歳初美, 外間進悟, 吉田裕美, 前田耕治	京工繊大院工芸科学
P02*	金属粒子を内包した onion like carbon を固定化担体とした酵素アレイの電気化学応答評価	○武内森史 ¹ , 鈴木雅登 ^{1,2} , 小寺史浩 ³ , 安川智之 ^{1,2}	¹ 兵庫県大院理, ² 兵庫県大先端医療工学研究所, ³ 旭川高専
P03*	細胞表面に吸着した金属種の電気化学測定に関する基礎検討	○藤村颯人 ¹ , 中尾彰宏 ² , 中村祥吾 ² , 平井暖人 ¹ , 山本陽二郎 ² , 定永靖宗 ² , 椎木弘 ²	¹ 阪府大工, ² 阪公大院工
P04*	金属ナノワイヤを組み込んだバイオロゲンペンダント高分子ハイドロゲルの酸化還元挙動	○小田明日香, 相樂隆正	長崎大院工
P05*	Two-Dimensional Ru-based Metal-Organic Framework Containing Mixed Valence State with Selective Gas Sorption	○Wang Zhang, Pavel M. Usov, Hiroyoshi Ohtsu, Masaki Kawano	東工大理
P06*	対極パラジウム電極の電解溶出を利用したアミノ化カーボン電極の表面修飾法	○Haochen Guan ¹ , 松浦宏昭 ^{1,2}	¹ 埼玉工大院工, ² 埼玉工大工
P07	シミュレーションに基づく脂質二分子膜を介したイオン透過電流と充電電流の分離	○北隅優希, 宋和慶盛, 白井理	京大院農
P08*	新規の α -Keggin 型イソポリタングステートの合成	○齋藤真輝 ¹ , 堀田弘樹 ² , 大塚利行 ¹ , 松本健嗣 ³ , 枝和男 ¹	¹ 神戸大院理, ² 神戸大院海事, ³ 神戸大院イノベ
P09	DFT prediction of reduction potentials	○Bun Chan	長崎大院工
P10*	電気化学発光によるエマルション分散状態の推定 —単分散系と多分散系に分けた解析法の提案—	○柴田大成, 鈴木真由子, 外間進悟, 吉田裕美, 前田耕治	京工繊大院工芸科学
P11	発表取り止め		
P12*	カーボンフリープロセスによる水分解用 CuBi_2O_4 光カソードの開発	○脇島海晴 ¹ , 東智弘 ² , 吉野賢二 ¹	¹ 宮崎大院工, ² 宮崎大 TT
P13*	親水性カチオンの濃度勾配による蛍光性アニオンのベシクル内濃縮	○中林航平 ¹ , 山崎毅 ² , 矢内光 ³ , 外間進悟 ² , 前田耕治 ² , 吉田裕美 ²	¹ 京工繊大工芸科学, ² 京工繊大院工芸科学, ³ 東京薬大院薬

P14*	カフェイン酸の光異性化に伴う抗酸化活性の変化	○北川維人 ¹ , 菅野宙依 ¹ , 松本健嗣 ² , 辻野義雄 ² , 大塚利行 ³ , 堀田弘樹 ^{1,2}	¹ 神戸大院海事, ² 神戸大院イノベ, ³ 神戸大院理
P15	液液界面におけるカチオン性薬剤とビスMPA デンドリマーのイオン会合挙動の分光電気化学解析	藤村尚人, 西山嘉男, ○永谷広久	金沢大院自然
P16*	光電気化学セルの長寿命化に向けた酸素生成用 Ni-Fe 系電極触媒の開発	○吉山巧一 ¹ , 脇島海晴 ² , 東 智弘 ³ , 吉野賢二 ¹	¹ 宮崎大工, ² 宮崎大院工, ³ 宮崎大 TT
P17*	ゼブラフィッシュ胚内の NAD(P)H デヒドロゲナーゼ活性の多点電気化学測定による測定	○石川蓮珠 ¹ , 鈴木雅登 ^{1,2} , 安川智之 ^{1,2}	¹ 兵庫県大院理, ² 兵庫県大先端医療工学研究所
P18*	CNF シートを基板としたアセトアルデヒド脱水素酵素修飾電極を用いた皮膚からのアセトアルデヒド検出	○坂口温音 ¹ , Citra Dewi Rakhmania ¹ , 足立大宜 ² , 宋和慶盛 ² , 北隅優希 ² , 白井 理 ² , 富永昌人 ¹	¹ 佐賀大院理工, ² 京大院理工
P19*	薄層電解フローセルを用いた PFAS の絶対定量	○岩崎 凌, 山名雄大, 内田潤也, 前田耕治, 外間進悟, 吉田裕美	京工織大院工芸科学
P20	キノンのボルタンメトリーを応用する水のアルカリ度測定法の開発	○小谷 明, 坂爪美優, 町田晃一, 山本法央, 袴田秀樹	東京薬大薬
P21*	カチオン性界面活性剤の界面移動に基づく電量測定	○山名雄大 ¹ , 岩崎 凌 ¹ , 内田潤也, 前田耕治 ¹ , 外間進悟 ¹ , 吉田裕美 ¹	¹ 京工織大院工芸科学
P22	アニオンラジカルを負極活物質に用いる電池の開発 II ニトロベンゼンとベンゾキノン	○中村稜雅 ¹ , 樋上照男 ^{1,2} , 紀本岳志 ¹	¹ 紀本電子工業株式会社, ² 信州大理
P23*	Development of Stick-Type Microbial Fuel Cell and Its Practical Use for Sediment and Livestock Wastewater Treatment	○Chanifah Hidayah ¹ , 本村勇貴 ² , 山下信雄 ² , 龍田典子 ³ , 富永昌人 ¹	¹ 佐賀大院理工, ² 佐賀県畜産試験, ³ 佐賀大分析セ
P24*	電極上に転写した両親媒性二本鎖ピオロゲン分子膜のキャラクタリゼーション	○大内美里, Bun Chan, 相樂隆正	長崎大院工
P25*	電気透析とイオン交換樹脂を用いた Li ⁺ 回収	○菅野宙依 ¹ , 前多香穂 ¹ , 松本健嗣 ² , 安田政治 ³ , 杉原崇康 ³ , 堀田弘樹 ^{1,2}	¹ 神戸大院海事科学, ² 神戸大院科学技術イノベ, ³ 住友電気工業(株)
P26	クローズドバイポーラー電気化学顕微鏡で用いる電極アレイ作製法の検討と電気化学的な評価	○久保田恒喜, 水庫詩苑, 伊藤(佐々木)隆広, 戸塚友理, 井上(安田)久美	¹ 山梨大学

P27*	固相/液晶相/液相の相転移を示すビオロゲン化合物の酸化還元応答の温度依存性	○坪田英倫, 田原弘宣, 村上裕人, 相樂隆正	長崎大院工
P28*	イオン液体塩橋を用いた電位差測定による酢酸の pKa の検討:電池電圧の再現性の問題	○安茂千晴 ¹ , 垣内 隆 ² , 山本雅博 ³	¹ 甲南大院自然, ² pH計測科学ラボ, ³ 甲南大理工
P29*	シクロデキストリンを用いた深共晶イオン液体中の TEMPO 誘導体の包接挙動	○古賀成美, 田原弘宣, 村上裕人	長崎大院工
P30*	Formation of Stabilized Bilayer Lipid Membranes in Track-etched Membrane	○荘 葦白, 白井 理, 北隅優希, 宋和慶盛	京大院農
P31*	Kinetics of outer-sphere complexes by ac-impedance based on negative capacitance	○劉 圓圓 ¹ , 石松亮一 ¹ , 青木幸一 ² , 陳 競鳶 ²	¹ 福井大工, ² 電気化学博物館
P32*	NaCl 添加によるカチオン性リン脂質小胞への薬物濃縮	○山崎 毅, 山本 海, 外間進悟, 前田耕治, 吉田裕美	京工繊大院工芸科学

※ポスター講演について

- (1) フラッシュトークで用いる資料は、PDF ファイルにして、以下の以下のストレージにアクセスしアップロードして下さい。期限は 10 月 23 日 (月) 18:00 とします。

アクセス先: 「受取フォルダ」

<https://nudrive.nagasaki-u.ac.jp/public/BgYqgc5KTDTt17o8vrlDlafcnH3voCKS-kgAEIgoea7j>

この URL は、学会ホームページにも掲載します。なお、サイトに入る前にパスワードを求められます。パスワードは、9 月末日までに、8 月時点の発表申し込み者のアドレスに e-mail 送信します。届かなかった場合は、世話人までメールで問い合わせてください。

ファイル名は、「P33_長崎_1.pdf」のように、「ポスター番号_発表者 (○印講演者) の姓または family name_version 番号」をアンダーバー1 つずつで繋いで下さい。なお、PDF には、動画やアニメーションは含めないで下さい。

- ・アップロードされたファイルは他者からアクセスされることはありません。アップロード後のファイルを削除することができませんので、更新データをアップする際には、それがわかるようにファイル名の Version 番号を必ず上げてください。Version 番号は、受け取りフォルダにファイルをアップロードした回数で、1 回目のアップロードでは「1」になります。

★期限 10 月 23 日 (月) 18:00 を過ぎてもアップロードできるかもしれませんが、世話人はピックアップできません。

- (2) フラッシュトークは 90 秒以内厳守です。短くても構いません。オーバーした場合は、次に回すようにします。なお、司会は、番号と○印講演者の姓のみで紹介します。タイトル、全講演者、所属情報が必要でしたら、スライド 1 枚目の上部等に記載ください (題目のみのスライドを作ることは、時間の制約上、推奨できません。)

志方国際メダル受賞講演

J-1 相樂 隆正 氏

(長崎大学大学院工学研究科)

「電極/溶液界面における動的過程の解析的電気化学研究」

J-1 電極/溶液界面における動的過程の 解析的電気化学研究

(長崎大院工) さがら たかまさ
相楽 隆正

【緒言】

電極/溶液界面で起こる現象は、電極の大きさだけを見ても工業電解からナノサイズ電極まで 9 桁を超えるスケールを貫く。界面では、酸化還元反応にとどまらず、非ファラデー過程も含んで多様な動的挙動が起こる。電極電位変化で分子やソフト材料を駆動し、動きを機能として応用することは重要な課題である。演者が追い駆けてきた動的挙動と、それを把握するための方法の例について議論し、展望する。

【電極電位が駆動するナノからマクロの動的挙動】

ビオロゲン¹は、Arihara が見出した[1]ように、HOPG 電極上で、鋭い酸化還元波を与える。酸化体 V^{2+} のガス状吸着膜と分子配列が高度に整った還元体 V^{3+} 単分子凝縮膜との間で酸化還元に伴う相変化を起こすため、分子間相互作用が強く支配する挙動である[2]。Au(111)電極上では、 V^{2+} の整った配列構造がアニオンの特異吸着とカップルして生成消滅する現場を EC-STM で観た例がある[3]。酸化還元不活性な両親媒性分子も、電極電位に応答して吸着層の構造変化を起こすが、電極全面での変化による顕わな応答として捕えられるのは、単結晶電極に限られる[4]。

デンドリマー[5]や表面修飾金ナノ粒子[6]も、電位変化に応答して脱着と再吸着を起こすが、支持電解質共存下では、前者では分子内で電気二重層電場が減衰し、後者では粒子と電極が等電位になる。よって、直接に電位駆動できるのは、これらの表面にある吸着活性部位が電極表面に接する領域のみである。メソゾコピック領域での動きを誘起するには連動あるいは後続する組織化挙動が必要であり、その実現は今後の重要な課題である。

格段にスケールを大きくして光学顕微鏡あるいは肉眼でも捉え得る動きを与えるのが、電解質溶液と混ざり合わない液滴の Electrowetting である。電極/誘電体薄層上の電解質水滴を空气中で動かすには数十 Volt 以上の電位差が必要であるが、水中電極上の油滴であれば、電気化学窓の範囲内で可逆的な変形を顕わに起こす。金属電極上の直径 10 μm 程度の微小油滴では、溶解させたプローブ色素からの蛍光が電位変化による油滴変形に応じて明滅し[7]、1 μL レベルの滴では接触角変化を直接観測できる。共存アニオンの電極表面への特異吸着や共存界面活性剤の組織変化などが油滴の挙動を変調し[8]、また電極/油滴間の摩擦[9]も挙動を変える因子となる。

酸化還元活性な巨視的ハイドロゲルを合成し、還元剤投入で急速収縮できることを示した[10]。しかし、マクロなソフトマテリアル全体の瞬時の酸化状態変化を電極との電子授受で可能にする方法は、電極上高分子被覆膜と同様、半世紀以上にも及ぶ課題として残る。

【電極電位に応答した変化を追う分光電気化学手法】

動的過程を追う一般的な方法は、電位をステップ波形や交流で変化させ、応答として、電流や電荷量にとどまらず、分光応答や種々の動画で記録することである。特別な光学的セッティングが無くとも、電極/溶液界面の紫外・可視光反射の変化を追う古典的な方法で多くの動的挙動に関する情報が得られる[11]。

【参考文献】 [1] K. Arihara *et al.*, *J. Electroanal. Chem.* **473** (1999) 138. [2] T. Sagara *et al.*, *Langmuir* **17** (2001) 1620. [3] T. Higashi *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **119** (2015) 1320. [4] T. Sagara, K. Izumi, *Electrochim. Acta* **162** (2015) 4. [5] T. Sagara *et al.*, *Chem. Comm.* **2002**, 2116. [6] T. Sagara *et al.*, *Electrochem. Comm.* **5** (2003) 853. [7] T. Morooka *et al.*, *J. Electroanal. Chem.* **779** (2016) 25. [8] T. Morooka *et al.*, *Electrochim. Acta* **251** (2017) 355. [9] T. Morooka, T. Sagara, *Langmuir* **36** (2020) 9685. [10] B. Wang *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interface* **10** (2018) 36415. [11] T. Sagara, In *Advances in Electrochemical Science and Engineering* Vol. 9, Chap. 13 (2009).

招待講演

I-1 ○松田直樹, 岡部浩隆

(産業技術総合研究所センシングシステム
研究センター)

「電極／溶液界面におけるタンパク質の直接電子移動反応
のスラブ光導波路分光法によるその場観察」

I-2 ○今林慎一郎, 西嶋陽之, 安達海斗, 名 嘉泰史

(芝浦工業大学工学部)

「二酸化硫黄の酸化に適した電極の検討」

I-1 電極／溶液界面におけるタンパク質の直接電子移動反応のスラブ光導波路分光法によるその場観察

(産総研) ○^{まつだなおき}松田直樹、^{おかべひろたか}岡部浩隆

【緒言】電気化学反応が生じている電極/溶液界面のその場観察は、本質的な課題解決と研究開発に重要であるが、対象物質の量が極めて少ないため困難である。我々は開発したスラブ光導波路 (SOWG) 分光法を用い可視光域の吸収スペクトル変化から、①タンパク質の吸着過程や固定割合測定、②タンパク質と ITO 電極間の直接電子移動反応のその場観察を行ってきた。更に表面修飾がこれらの現象に及ぼす影響を検討した。本発表ではタンパク質としてチトクローム *c* (Cyt_c) を用いた結果を報告する。

【実験】SOWG として 50 μm×50 mm×20 mm の石英製の薄板を用いた。50 mm×20 mm の平面を光学研磨し中心に 20 mm×20 mm、厚み 20 nm の ITO 薄膜を真空蒸着で形成し作用極とした。その上に O リングを介してガラス製セルを置き、Pt 製対極と Ag/AgCl 参照極を配置し、pH 7.41 のリン酸緩衝溶液を支持電解溶液として用いた。SOWG 表面上に置いたグリセリン滴に光ファイバーを挿入することで、グリセリン滴/空気/SOWG からなる三相界面を形成させ白色光を導入した。その他の実験方法、試薬、条件等は参考文献に記した。[1-5]

【結果】SOWG 分光法は紫外可視域の吸収スペクトルを測定することで固液界面に存在する分子の数を測定する。分子の絶対数を計測するのは実験的に非常に煩雑になるため我々も行っていないが、相対的な吸着量のその場観察は可能である。対象とする分子を固液界面に吸着させ、その後、ロボットアームに固定したマイクロピペットを用いセル内の溶液を 100 回交換することで、吸着しただけの分子は脱離させ、固定された分子だけが存在する状態を実現することに成功した。また洗浄した際の吸収スペクトルの吸光度変化を、簡単な指数関数でモデル解析することで吸着状態には、弱い吸着、強い吸着、固定と三種類あることを示した。[4]また表面修飾で疎水性にした SOWG 表面を用いる場合、固定割合がほぼ 100%になる場合があることも分かった。

ITO 電極上に吸着した Cyt_c に対して 100 回洗浄を行い、固定された Cyt_c のみが存在する条件で掃引速度を変化させながら CV 測定を繰り返し、Cyt_c の DET 反応時の酸化と還元反応に対応する電流ピークの電位差の掃引速度依存性から求めた電子移動反応速度定数は、単に吸着した Cyt_c を用い同様の実験で報告された反応速度定数に比較して 2.7 倍大きい値が得られた。[5]

【参考文献】 [1] K. Kato et al., *Chem. Lett.*, **24**, 437 (1995). [2] Z. Qi et al., *Opt. Lett.*, **27**, 2001 (2002). [3] J. H. Santos et al., *Anal. Chem.*, **19**, 199 (2003). [4] S. Taguchi et al., *Anal. Chem.*, **33**, 461 (2017). [5] N. Matsuda et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **94**, 433 (2021).

I-2 二酸化硫黄の酸化に適した電極の検討

(芝浦工大工) いまばやし しんいちろう ○今林 慎一郎, にしじま はるゆき 西嶋 陽之, あだち かいと 安達 海斗, なか やすひと 名嘉 泰史

【緒言】 IS プロセスはヨウ素 (Iodine) および硫黄 (Sulfur) 化合物を循環物質に用いて水から水素を製造する熱化学プロセスであり、ブンゼン反応 ($\text{SO}_2 + \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HI}$)、 H_2SO_4 および HI の熱分解反応 (H_2 と O_2 が生成すると同時に、 I_2 と SO_2 が再生する) の 3 つの反応から構成される。SIP「エネルギーキャリア」の膜分離 IS プロセス(図1)の開発では、陽イオン交換膜で隔てられた電解セルで行う

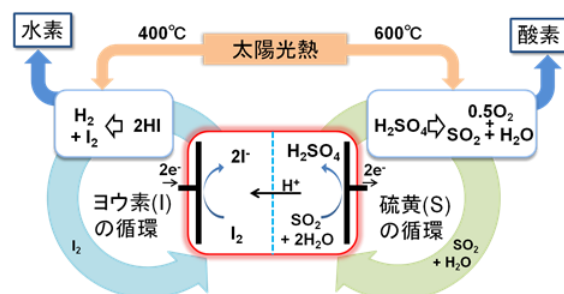


図1 膜分離 IS プロセス

ブンゼン反応(陽極: $\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ 、陰極: $\text{I}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{HI}$)の電解電圧を抑えるために、陽極で起こる濃 H_2SO_4 中の SO_2 酸化反応の過電圧を低減できる電極が必要であった。本発表では、この電極の実現に向けて実施した検討結果について報告する。

【実験】 濃 H_2SO_4 に腐食耐性のある Ti を電極担体とし、 80°C のシュウ酸水溶液あるいは塩酸に浸漬して酸化皮膜除去、表面粗化した Ti 平板または多孔 Ti (長峰製作所から購入) に、金または白金を電析させて電極を作製した。30 mmol dm⁻³ SO_2 を含む 1 mol dm⁻³ H_2SO_4 中で測定した SO_2 酸化のボルタモグラムから開始電位 (E_{onset})、ピークまたは定常電流密度 (i_p , i_s)、 E_{onset} 付近の Tafel 勾配を基に、 SO_2 酸化特性を評価した。

【結果】 既報¹⁾ や我々の測定結果を基に、硫黄酸化物による被毒の兆候が見られたが、Au と Pt が陽極材料に適することがわかった。

原子力研究開発機構の試験装置で測定した Ti 板上に電析して作製した Au/Ti, Pt/Ti 電極の SO_2 酸化特性は、0.2 A cm⁻² における過電圧が電解前でも 0.3 V 以上で、電解時間と共に増加した。そこで、Ti 担体の多孔化による過電圧の低減を試みた。図2のように、PSA 当りの電流密度は多孔化による ECSA の増加によって単純に増加するわけではなく、多孔構造が影響する。また、増加した ECSA が反応に利用される割合も多孔構造や電解液のフローによって変化した。²⁾ 詳細は、他の検討結果も含めて当日報告する。

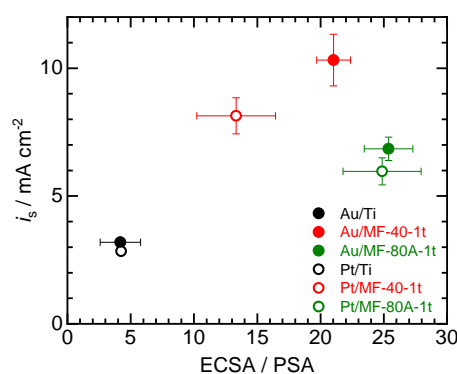


図2 Au/Ti, Pt/Ti 電極の SO_2 酸化電流密度と実効表面積 (ECSA) と投影表面積 (PSA) の比の関係

謝辞 本研究は SIP (戦略的イノベーション創造プログラム)「エネルギーキャリア」によって実施された。関係各位に感謝する。

参考文献

- (1) P. W. T. Lu and R. L. Ammon, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 2610-2616 (1980).
- (2) S. Sawada, T. Kimura, H. Nishijima, T. Kodaira, N. Tanaka, S. Kubo, S. Imabayashi, M. Nomura, and T. Yamaki, *Int. J. Hydrogen Energy*, **45** (27), 13814-20 (2020).

学生口頭講演

S-1 ~ S-10

S-1* 人工抗体金属ナノ構造体によるバクテリアセンシング

(阪公大院工) ○中尾 彰 宏^{なかおあきひろ}・平井 暖 人^{ひらいはると}・西井 成 樹^{にしいしげき}・定永 靖 宗^{さだながやすひろ}・山本 陽 二郎^{やまもとようじろう}・
 椎木 弘^{しいぎひろし}

【緒言】一部の菌種は食中毒を引き起こすため、食品工場では細菌検査が行われている。検査は一般にコロニー計数によって実施されているが、培養に数日を要することから検査時間の短縮が切望されている。イムノクロマト法は標識抗体を用いて、15分程度で標識の発色から細菌の有無を判定できる簡便な手法である。しかし、標識の感度が低く、結果的に培養を必要とするため、検査に時間がかかる。また、抗体を免疫によって取得する必要があるため、標識の作製にも時間を要するという課題がある。そこで、分子インプリントポリマーにより人工抗体¹⁾を作製することで抗体の作製時間の短縮を試みた。また、表面に人工抗体を形成した金属ナノ粒子の電気化学特性に着目し、標的細菌の迅速検出を目指した。

【実験】大腸菌 O26 のリポ多糖 (LPS) を、*N*-イソプロピルアクリルアミド (NIPAm) などの共重合モノマーと銀イオンを含む銀ナノ粒子分散液に加え、298 K で重合を行った。重合後、この溶液を 323 K にした。遠心分離によって未反応物および LPS を取り除き、人工抗体銀ナノ構造体を得た。この標識分散液を大腸菌 O26 懸濁液と混合して 10 分間攪拌した後、遠心分離した。このとき得られた沈殿物を超純水に再分散し、グラッシーカーボン (GC) 電極上に滴下して乾燥した。この GC 電極を用い、リン酸緩衝生理食塩水 (pH 7.4) 中でサイクリックボルタンメトリ (CV) を行った。

【結果と考察】NIPAm の重合反応は 298 K の溶液中で進行し、ポリマー粒子を形成した。このポリマー粒子は電気化学的に不活性であった。そこで、反応溶液中に銀イオンを共存させて得たポリマー粒子は、銀ナノ粒子を内包した形態で観察された (図 1)。GC 電極に標識液を滴下・乾燥して得られた CV 曲線において、+0.14 V (vs. Ag|AgCl) に銀ナノ粒子の酸化溶解反応に起因する電流応答がみられた。銀ナノ構造体で標識した大腸菌 O26 の CV においても、同様の電流応答が得られ、菌数の増大とともに電流値が増大した。また、他の大腸菌 (K12, O14) にはこれらの電流応答は見られなかったことから、銀ナノ構造体が電気化学標識として機能することが明らかになった。

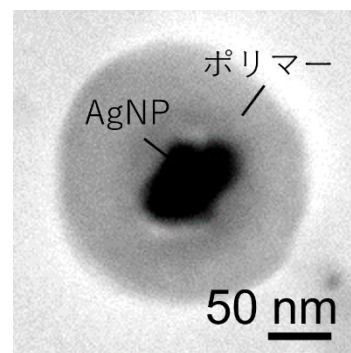


図 1. 人工抗体銀ナノ構造体の TEM 像。

1) T. Kinoshita, D. Q. Nguyen, D. Q. Le, K. Ishiki, H. Shiigi, T. Nagaoka, *Anal. Chem.* **2017**, *89*, 4680.

S-2 交流信号重畳法によるインクジェットポーラログラフィーの IR 補償

(¹信州大院総合理工・²信州大理) ○わたなべこうすけ渡邊康介¹・たつみ巽¹ ひろすけ広輔²

【緒言】当研究室ではこれまでに自動更新可能なポーラログラフィー用の電極材料として、グラファイト粉末とバインダー液体を混合した液状炭素電極の研究を行ってきた。しかしこれまでの液状炭素電極は絶縁性のバインダー液体を含むため、IR 降下の影響が大きくなる問題点があった。しかも電極滴の成長と脱離にともないセル抵抗が大きく変化するので、ポジティブフィードバック回路による IR 補償が困難であった。そこで本研究では、直流印加電位に電極反応を妨げないような高周波の微小交流電位を重畳し、ポーラログラフィーの電流応答と同時にセル抵抗値も測定することを検討した。得られたセル抵抗値に基づき IR 補償を試みた。

【実験】電極材として平均粒径 5 μm の球形グラファイト粉末(ニカビーズ ICB-0520、密度 1.5 g cm^{-3}) と、バインダー液体としてフルオラス溶媒の Krytox102 を使用した。グラファイト粉末とバインダー液体を質量比 1 : 4 になるように 10 mL プラスチックシリンジに入れ、ボルテックスミキサーで 5 分間混合し液状炭素電極を調製した。調製した液状炭素電極を 0.5 mM フェロセンカルボン酸ナトリウム水溶液中で吊り下げ、直流電位に 1~100 kHz、5 mV の交流電位を重畳しながらサイクリックボルタンメトリーを行った。

【結果】吊り下げ液状炭素電極を用いて測定したフェロセンカルボン酸のサイクリックボルタモグラムを、右図に示す。交流電位の重畳により同時に測定したセル抵抗値を用いた計算によって IR 補償したところ、ボルタモグラムはより可逆波に近い形状となった。

液状炭素電極のグラファイト粉末とバインダー液体の混合比を変えながら測定すると、グラファイト粉末の割合が大きいほどセル抵抗が小さくなる傾向があった。一方、交流インピーダンス測定を行ったところ、混合比によっては電荷移動抵抗が顕著に大きくなった。電荷移動抵抗も考慮しより可逆波に近い結果を得る方法を検討中である。

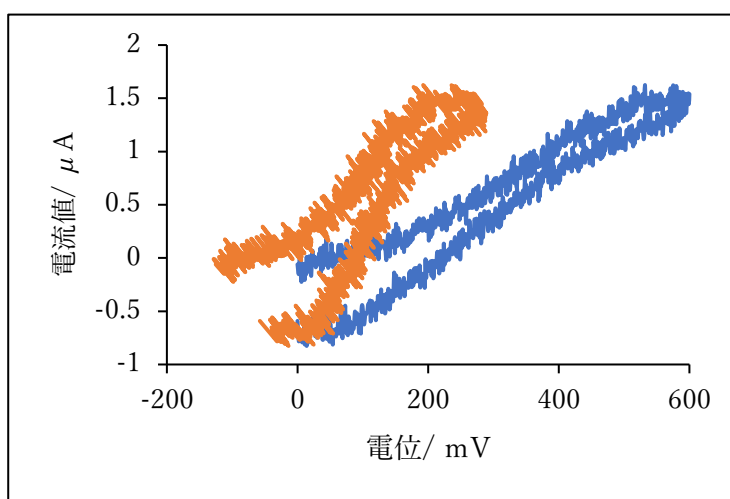


図 0.5 mM フェロセンカルボン酸のボルタモグラム。青：IR 補償なし、橙：IR 補償あり。直流電位の掃引速度：100 mV s^{-1} 、交流電位の振幅：5 mV、周波数：1 kHz。

S-3 緩衝作用を持つ溶液における電極表面局所 pH の回転リングディスク電極を用いた測定法の確立

(京大院工) ○伊原康平・横山悠子・西にし 直哉・作花哲夫

【緒言】CO₂の電解還元は、CO₂削減と同時にエタノールなどの有用物質を作り出せる技術であり、炭素循環型社会実現に向けた技術として期待されている。しかしながら、生成物の低選択性や高過電圧といった問題があり、適切な電解液設計が必要である。一般に、電極反応がH⁺の消費/生成を伴う際、電極表面の局所 pH の値はバルク pH の値と異なり、電極反応の選択性や過電圧に影響を及ぼす。CO₂電解還元はH⁺の消費/生成を伴う反応であるため、本研究では電極表面の局所 pH に着目した。これまで我々は、回転リングディスク電極(RRDE)を用いて緩衝作用を持たない溶液中の任意の pH 範囲で局所 pH 測定が可能であることを報告してきた¹。一方、CO₂電解還元でよく用いられる炭酸水素塩水溶液のように緩衝作用を持つ中性水溶液中での局所 pH 測定は未だ理論がなく報告もない。本研究では、CO₂電解還元反応系での局所 pH 測定を視野に、緩衝作用を持つ溶液を用いた酸素発生反応(OER)下で電極表面局所 pH 測定を試みた。

【実験】RRDEのDisk電極にPt、Ring電極にpH応答性の酸化イリジウムをPt上に電気めっきした電極を用いた。作用極にDisk電極、対極にPt線、参照電極にAg|AgCl(satd. KCl aq.)電極を用いた。電解液は100 mM CH₃COOKを用い、25°C恒温条件で測定前にArガスで15分間脱気した。電極回転速度は2500 rpmとし、Disk電極で定電流(0.05 ~ 0.75 mA cm⁻²)を流しOERを起こすと同時に100秒間Ring電極のOCVを測定し、これを予め作製した検量線によりRing表面pHに変換した。Ring表面pHを、緩衝作用を考慮した中性水溶液で適用可能な本研究独自の対流拡散方程式の解析解を用いてDisk表面pH(Disk pH)に変換し、それをLevich式を用いて電流より得られるDisk pHと比較した。

【結果】図1に測定結果を示す。OERにより、高電流密度になるほどDisk pHが低下する様子が確認できた。CH₃COOK中のOER下Disk pHは、本方法の結果がLevich式による計算結果と概ね一致することを確認した。低電流密度側では、実験値がLevich式によるDisk pHからずれていることが確認できる。これは、低電流側ではDisk pHの変化に対してRing表面pHの変化が小さくなり、その範囲において測定誤差が大きくなるのが原因として挙げられる。

【謝辞】本研究の一部は加藤科学振興会の研究助成を得て得られた結果です。

[1] Y. Yokoyama, et al., *ChemElectroChem*, **6**, 4750–4756 (2019).

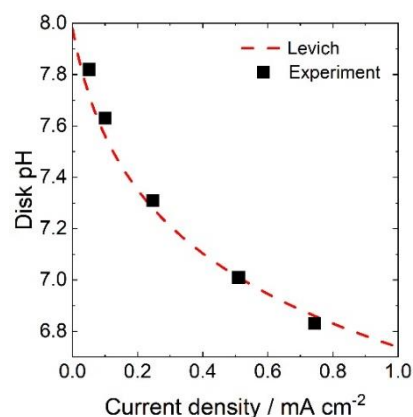


図1. 100 mM CH₃COOK (pH 8.0)水溶液中でのOER下のDisk pH実験値(黒点)とLevich式により電流値より計算した値(赤破線)の比較。

S-4* テトラゾリウム塩の電流応答に基づいた細菌活性評価法の開発

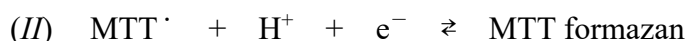
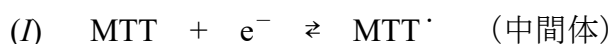
(¹大阪公立大院工・²(株)イーシーフロンティア)

いけだひかる¹ とこなみあきら¹ たなべ¹ ふじたまさし¹ やまもとようじろう¹ さだながやすひろ¹ しいぎひろし¹
 ○池田光¹・床並朗¹・田辺みゆ¹・藤田昌司²・山本陽二郎¹・定永靖宗¹・椎木弘¹

【緒言】細菌活性は、医療、製薬や食品分野での衛生・品質管理において必要不可欠な評価指標である。平板培地を用いたコロニー計数法は培養に時間がかかるため、迅速な評価法の開発が切望されている。テトラゾリウム塩の一つである可溶性の 3-(4,5-di-methylthiazol-2-yl)-2,5-diphenyltetrazolium bromide (MTT) は細胞膜透過性を有し、細胞内で還元型補酵素から電子を受け取り MTT formazan に還元される。MTT formazan は不溶であるため細胞内に沈着し、紫色を呈色する。このような MTT の呈色反応を利用したアッセイは細胞の生存率や増殖率の評価に広く用いられている。本研究では、MTT の電気化学特性に着目し、その生菌計測への適用について検討した。

【実験】0.10 M リン酸緩衝生理食塩水 (PBS) 含有普通ブイヨン (NB) 培地 5.0 mL に、MTT が 0.10 mM の濃度になるように調製した。この電解液に大腸菌懸濁液 (2.0×10^9 CFU mL⁻¹) を分散させ、310 K で 60 分まで培養した。作用極にグラッシーカーボン (GC) 電極、対極に Pt コイル、参照極に Ag|AgCl (3 M KCl) を用い、掃引速度 0.10 Vs⁻¹ でサイクリックボルタンメトリ (CV) を行った。

【結果】+0.2 V (vs. Ag|AgCl) からカソード掃引を行うと、+0.10 V (*I_a*)、及び+ 0.75V (*I_a*) に 2 つの大きく鋭い酸化ピークが観測された (Fig. 1)¹⁾。この 2 つの電流応答 (*I*, *II*) は、下式の反応に基づく。



これらの反応に基づく電流応答は培養時間と共に減少し、培養 60 分後ではほとんど消失した。このことは、MTT が細胞内に取り込まれ不溶性の formazan を生成するのにもなって電解液中の MTT 濃度が減少し、培養 60 分後ではほとんどすべての MTT が formazan として沈着したことを意味している。サルモネラ菌、黄色ブドウ球菌や緑膿菌などにおいても、同様の現象が観察された。このことから、一般生菌数の電気化学計測の可能性が示唆された。

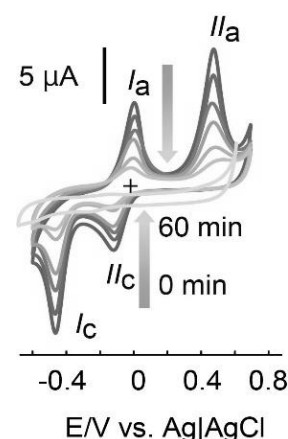


Fig.1 CV of 0.10 mM MTT containing *E. coli* (2.0×10^9 CFU mL⁻¹) during incubation at 310 K.

1) H. Ikeda, A. Tokonami, S. Nishii, Y. Yamamoto, X. Shan, Y. Sadanaga, H. Shiigi, *Anal. Chem.*, **95**(33), 12358-12364 (2023).

S-5* 血液中カリウムイオンの電量測定

(京工織大院工学科学) ○中田武志^{なかた たけし}・外間進悟^{そとましんご}・前田耕治^{まえだこうじ}・吉田裕美^{よしだゆみ}

【緒言】慢性腎臓病 (CKD) の患者では, 治療薬の副作用や食事により血中カリウムの変動が生じやすくなるため, カリウム血症になるリスクを抱えている. そのため, CKD 患者は日常生活において定期的に血中カリウムをモニタリングすることが重要となる. 本研究では, 自己測定を目指した全固体型カリウムイオンセンサについて報告する. 同センサは, 内部溶液の代わりに, イオン伝導性と電子伝導性を変換する物質からなるペーストを用いた全固体型センサ[1]であり, 多量生産が可能である. また, 従来の電位測定型と異なり, 電量測定型であるため, キャリブレーションを必要としない.

【実験】イオンセンサは, 銀塩化銀電極とペーストを塗布したカーボン電極の間に, 試料水溶液と感応膜を挟み込んだ 2 電極式電解セル (drop-TLECIT) から構成される. カーボン電極への塗布は, ペーストをスクリーン印刷後, 減圧下加熱することによって行った. 同ペーストにより, 電流の発生に関わらず電極電位が一定となる. 感応膜には カリウムイオンと選択的に錯形成する valinomycin (Val) を添加した. カーボン電極に対する銀塩化銀電極の電位として一定の電位差を印加し, イオン移動にともなう電流を積分し電気量を測定した.

【結果】電量定量では, K^+ を含む試料溶液 $0.5 \mu\text{L}$ を drop-TLECIT に滴下し, Val によって K^+ のみが試料溶液相から有機相へ移動する電位を印加し, その時流れた電流を積分することで電量測定を行った. 試料溶液として, 標準血清試料 (JCTCM 130-4 L, M, H) と K^+ 試料溶液を混合した溶液を用いた. 血清中 K^+ 濃度が 4.37 mM のとき, K^+ のイオン移動にともなう電流は, 1000 秒間程度で電流がゼロとなった. これは, 電流が試料溶液中の K^+ ではなく, 感応膜中の Val の拡散によって律速されているためだと考えられる. 血清中 K^+ 濃度が 3.37 mM ~ 5.42 mM の範囲において, 理論値の 96~101% に相当する電気量が測定され, 測定値は相対誤差が 3% 以内, 変動係数が 5%以内であった. したがって, drop-TLECIT は検量線なしで血清中 K^+ を直接定量できる. 一方, 血球が含まれている全血中の K^+ の電量定量を検討した. ヘマトクリット値 25% 血液試料では, 理論値を 112% 上回る電気量が測定された. この過大評価は, 血球内に含まれる高濃度の K^+ が測定中に溶出したためだと考えられる.

1) S. Tatsumi et al. *Electrochimica Acta* **408** (2022) 139946.

S-6 Ultra-Highly Sensitive Detection of Alcohol Skin Gas Utilizing Cellulose Nanofiber Film Platform Electrode Modified with PQQ-ADH Enzyme

(¹佐賀大院理工・²京大院理工) OCitra Dewi Rakhmania¹・^{あだちたいき}足立 大宜²・
^{そわけいせい}宋和慶盛²・^{きたずみゆき}北隅 優希²・^{しらいおさむ}白井 理²・^{とみながまさと}富永 昌人¹

【Introduction】 Ethanol skin gas represents auto-brewery syndrome and alcohol drinkers. Since our skin excretes ppb-level mixed gas, it requires high sensitivity and selectivity detectors for health monitoring. We have developed CNF (cellulose nanofiber) modified electrode by utilizing PQQ-ADH (pyrroloquinoline quinone-dependent alcohol dehydrogenase) and MWCNTs (multi-walled carbon nanotubes) for ethanol skin gas detector.

【Experiment】 Three-electrode system (Fig. 1a) was prepared by casting the MWCNTs dispersed solution for working electrode and PBI (polybenzimidazole)/MWCNTs dispersed solution for each reference and counter electrodes on the same CNF sheet. The working electrode was then modified with PQQ-ADH.

【Results and Discussion】 The cyclic voltametric (CV) results (Fig. 1b) at PQQ-ADH/MWCNTs/CNF electrode showed catalytic oxidation current from *ca.* -0.1 V, which was based on a direct electron transfer reaction between PQQ-ADH and MWCNTs when the ethanol was added. The PQQ-ADH modified CNF electrode demonstrated ultra sensitivity ethanol detection of *ca.* 24 ppb up to 25 ppm (Fig. 2). This calibration curve (Fig. 2) was used to quantify an ethanol skin gas concentration. The modified CNF electrode showed good selectivity, where the responses for 1-propanol, 2-propanol and methanol were *ca.* 37%, 5% and 0% respectively. The modified electrode was attached to the subject's wrist skin during the real ethanol skin gas monitoring as shown in Fig. 3, as a result successfully monitored the subject's skin gas concentration changes for lower dose consumption (2.64 g ethanol or 22.34 mL of 15% alcohol).

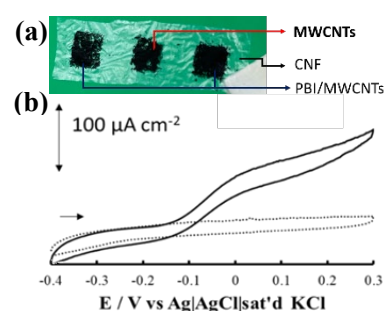


Fig. 1. (a) The three-electrode system. (b) CV results at the PQQ-ADH/MWCNTs/CNF electrode in 0.1 M acetate buffer (pH 5.5) with 2 mM CaCl_2 in the presence (solid line) and absence (broken line) of 0.1 M ethanol. Scan rate: 10 mV s^{-1} .

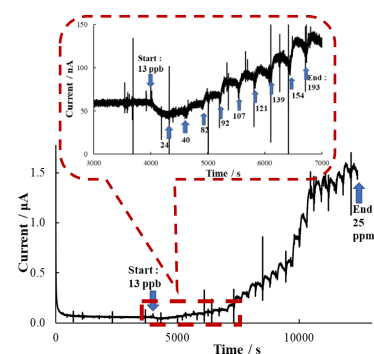


Fig. 2. Sensitivity for PQQ-ADH/MWCNTs modified electrode.

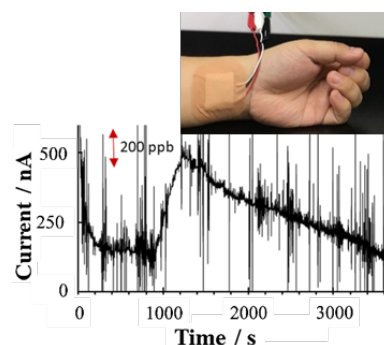


Fig. 3. Real ethanol skin gas monitoring.

S-7 ITO 電極上のビオロゲン配向膜の構造制御と機能

なかい さえ さがら たかまさ
(長崎大院工) ○中居 沙映・相樂 隆正

【緒言】 水素発生や CO₂還元触媒、光反応中心や電子伝達タンパク質などに十分 **negative** な電位で可逆性の高い電子移動が可能な有機単分子膜を電極上に被覆する方法の確立は重要である。金電極表面には、アルキルチオール誘導体で SAM を構成する方法を広く応用できる (図 1-左) が、ITO 等の金属酸化物透明電極表面上への、高密度・高配向性かつ酸化還元の可逆性が高いレドックス種の単分子膜の合成法は未熟である。リン酸基末端分子を安定に固定化できるが、加熱処理が必要である。シラン化合物は室温で安定な膜を形成するが、共存できる基に制限がある。

これらを踏まえた有効な ITO 電極への固定化法を提案することを目的とし、本研究では、シラン化合物の基礎膜を合成した後にビオロゲン誘導体を EDC/sulfo-NHS アミド化で接続する方法 I と、直接、表面水酸基と EDC/sulfo-NHS エステル化でビオロゲン誘導体を固定化する方法 II で配向膜 (図 1) を創製し、それらをキャラクタリゼーションした。

【実験】 方法 I では、表面水酸基を活性化した ITO 電極をまず *p*-aminophenyl trimethoxysilane (APhS)-トルエン溶液 (濃度 C_{APhS}) に浸漬し、次いで片末端にカルボキシ基をもつビオロゲンの EDC/sulfo-NHS による水中アミド結合生成により固定化し、単分子膜-I (図 1-中央) を合成した。方法 II では、APhS 固定化の手順を省いて単分子膜-II (図 1-右) を合成した。

【結果】 方法 I による修飾 ITO 電極 (C_{APhS} = 5 mM に 60 分浸漬) のサイクリックボルタモグラム (CV) を図 2 に示す。可逆性が高い固定化量 $\Gamma = 2.2 \times 10^{-10}$ mol cm⁻² のビオロゲンの一電子酸化還元反応 (V^{•+}/V²⁺) による薄層電気化学応答を得た。同様の系に対する電位変調光透過吸収スペクトル (PMTAS) 測定から、V^{•+} がダイマーとして存在する割合が約 64% であると見積もった。PMTAS 応答の周波数依存性から電子移動速度定数 = 83 s⁻¹ を得た。また、*p* 偏光と *s* 偏光で得た PMTAS 応答の入射角依存性から、V^{•+} の分子長軸が表面法線となす角度 = 約 32° が得られ、これは図 1-左の SAM 中ビオロゲン [1] よりも小さい角度である。

類似の方法の報告例 [2] が意外にも限られている方法 II によって APhS 基礎膜を介さずにビオロゲンを ITO 電極表面に共有結合で固定化でき、単分子膜-I と同程度の Γ を与えた。単分子膜-I と II の特性の比較およびそれぞれの単分子膜の均一性や組成について検討した結果についても講演で述べる。

【参考文献】 [1] T. Sagara, Y. Hagi, M. Toyohara, *Langmuir*, **2022**, 38, 979. [2] E. B. Aydin, M. Aydin, M. K. Sezgin, *Biosens. Bioelectron.*, **2017**, 97, 169.

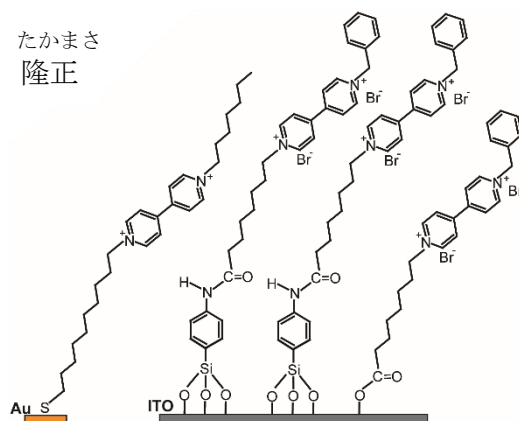


図 1. 金電極上のビオロゲン SAM (左) および ITO 上に本研究で作製したビオロゲン単分子膜-I (中央) 及び II (右) の予想構造。

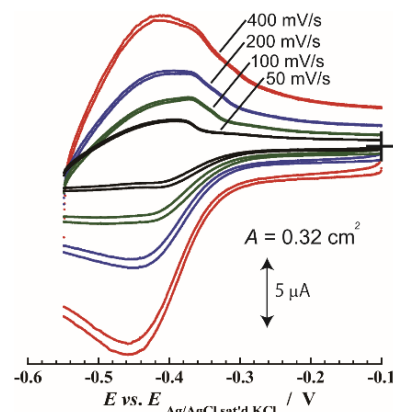


図 2. リン酸緩衝液 (pH 7.0) 中ビオロゲン単分子膜-I (C_{APhS} = 5 mM 浸漬時間 60 min) 修飾 ITO 電極の CV

S-8 不安定なアザフェナレニル誘導体配位子を有するルテニウム錯体の電気化学特性

(¹東工大院理・²中央大研開機) ○鈴木啓朗¹・Pavel M Usov¹・
和田雄貴¹・張望¹・芳賀正明^{1,2}・河野正規¹

【緒言】フェナレニルに窒素原子を導入したアザフェナレニルはHOMOがフェナレニルより低く安定で量子センシング等のスピントロニクスなどへの応用が期待される。特に1,3-ジアザフェナレニル(HDAP)類はその酸化還元活性から注目されており、当研究室ではこの誘導体のMOFが導電性¹を示すことや配向薄膜のメモリ効果²を報告してきた。昨年の本討論会で基本骨格であるHDAP分子のレドックス挙動について報告した。HDAPはプロトン共役電子移動(PCET)を伴う酸化によりDAP中性ラジカル(DAP[•])を生じる(図1)。しかし、生成した中性ラジカルやアニオンは後続反応のために不安定である。

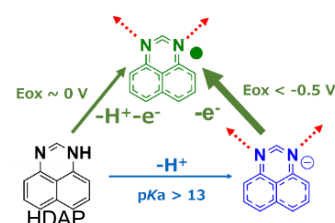


図1. HDAPのレドックスと、窒素原子による架橋配位モード(点線矢印)

【実験】そこで、HDAPから脱プロトンしたアニオン種(DAP⁻)は架橋配位可能となるので、DAPの2位に置換基を導入して二座配位可能な架橋配位子とすることで中性ラジカル種が生成可能であると考えて、Ru二核錯体を新規に合成し、それらの錯体の電気化学特性を調べた(図2)。電気化学測定はMeCN中ならびにMeCN-水混合溶媒(1:1 v/v)中のサイクリックボルタンメトリー(CV)、微分パルスボルタンメトリー(DPV)ならびに薄層セルによる*in-situ*電解UV-vis測定により行った。

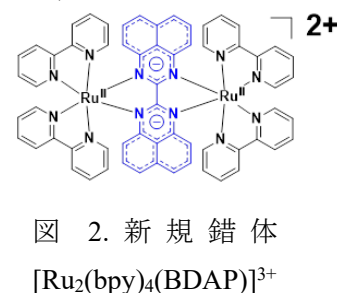


図2. 新規錯体 [Ru₂(bpy)₄(BDAP)]³⁺

【結果】HDAPはPCET酸化により中性DAPラジカルが生成する。また強塩基下で生成するDAPアニオンは酸化されやすく、酸化によりDAPラジカルを与えることを報告した。³そこで、図2に示した化学構造をもつRu二核錯体のCV測定を行った。多段の一電子酸化過程が観測された(図3)。特に最初の2つの酸化ピークは配位子は非可逆であったが、錯体では可逆波であった。*in-situ*電解UV-vis測定から1段および2段目の酸化により架橋基部位がDAPラジカル状態をもつ錯体の生成が示唆された。架橋配位子がレドックス活性なルテニウム二核錯体⁴はその混合原子価状態について近年注目を浴びているが、本Ru錯体はノンイノセント性の点からも興味を持たれる。また、Ru中心まわりに配位する架橋DAPアニオンの数を変えることで、マルチラジカル性をもつ金属錯体の設計も可能になると考える。

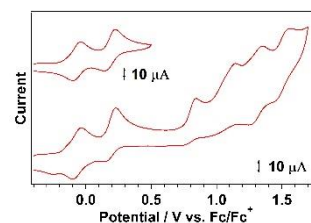


図3. [Ru₂(bpy)₄(BDAP)]²⁺のCV(室温、CH₃CN中)

【参考文献リスト】1. J.Y. Koo et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, **2016**, 1776-1779. 2. J.Y. Ha et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, **57**, 4717-4721. 3. H. Suzuki et al., submitted. 4. M. Chatterjee et al., *Dalton Trans.*, **2017**, **46**, 5091.

S-9 プラズマ | 水溶液界面を横切るファラデー電流の制御と電位依存性の解析

(¹京大院工・²北大院工) ○木下陽介¹・作花哲夫¹・佐々木浩一²・横山悠子¹・西直哉¹

【緒言】プラズマは、還元剤である電子と酸化剤である正イオンの両方を含むことから、プラズマ (P) | 水溶液 (W) 界面で、酸化と還元が同時に進行することが知られている^[1]。P | W 界面の電位差を制御することで、酸化と還元的一方を優先的に起こすことができると考えられるが、先行研究では、プラズマを生成させるための回路が P | W 界面を横切っており、P | W 界面の電位差を把握できず、電流や反応を制御できていない。我々は、これまで、電池駆動のオシロスコープを用いることで、測定回路の接地を防ぎ、プラズマ生成回路と測定回路を分離し、プラズマに対して水溶液を滴下することで、P | W 界面の電位差や界面に流れる電流を調べてきた。この方法では、界面に印加される電圧および界面積が過渡的に変化し、電流の解析が困難であった。そこで、プラズマの高温による水の蒸発を補うように水溶液を加えることで、白金管の先端につり下げた水滴を静止させ、電流の測定を行った。また、P | W 界面に外部から電圧を加えることで、界面に流れるファラデー電流の制御を試みた。

【実験】実験のセットアップを図1に示す。プラズマ生成回路の陰極にはシリンダーの金属部分に巻いた Pt 線、陽極には先端が尖った鉄釘を用い、陽極 - 陰極間の距離を 6.8 mm とした。シリンダーから 20 mL/s の流量で He ガスを流し、電極間に -2.0 kV を印加してプラズマを生成した。また、プラズマの高温による水の蒸発と釣り合うように、25~35 μ L/s の流量でシリンジポンプから 50 mM KCl 水溶液を追加することで、Pt 管の先に水滴をつり下げた。水滴は陽極から 2.0 mm の位置にあり、外部印加電圧が 0 V (電池未挿入) のときに水滴をつり下げた Pt 管と Pt 線の電位差が 0 V になるように、Pt 線の位置を決めた。電流の測定には、電池駆動式のオシロスコープ (内部抵抗 1 M Ω) とシャント抵抗 (1000 Ω) を用いた。外部電圧の印加は、9 V 電池で行い、その数や方向を変更することで、外部印加電圧を変化させた。電池の電圧 (外部印加電圧) については、オシロスコープの 2 チャンネル目で測定した。

【結果】図2に測定結果を示す。外部印加電圧を変化させることで、電流を制御できることがわかった。電流は、外部印加電圧にほぼ比例しつつも、若干シグモイド的な曲線を描くことが判明した。これは、外部印加電圧の絶対値が小さい領域では、マクスウェル分布に基づき、He イオンや電子が界面電荷移動反応を起こすのに対し、絶対値が大きい領域では、He イオンが界面で欠乏している効果があると考えられる。つまり、外部印加電圧が正 (負) に大きい領域では、P | W (P | Pt 線) 界面付近に存在する、ほぼすべての He イオンが界面電荷移動反応を起こし、P | W (P | Pt 線) 界面付近で He イオンが欠乏していると考えられる。この挙動は、二電極に同じ金属を用いた、ラングミュアダブルプローブの電流-電圧曲線^[2]に似ている。講演では、外部印加電圧の範囲を正負両方向に広げた結果や、電流が流れる前後の水滴の pH 変化に基づいた反応の考察についても述べる予定である。

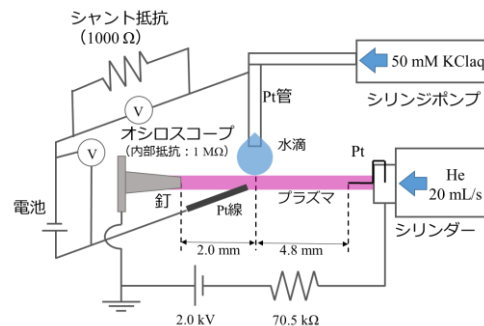


図1. 実験のセットアップ

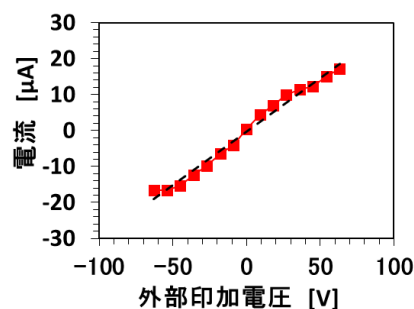


図2. 電流-電圧曲線

[1] T. Ito, T. Sakka, K. Sasaki, *Plasma Sources Sci. Technol.*, 31 (2022) 06LT02.

[2] J. Husárik, et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 47 (2008) 7334-7338.

S-10 流動炭素粉末電極を用いた実ポテンシャル測定における電解質の種類と濃度の影響

(¹信州大院総合理工・²信州大理) ○阿辻^{あつじ} 克幸^{かつゆき}¹ 巽^{たつみ} ひろすけ^{ひろすけ}²

【緒言】実ポテンシャルとは、イオンの溶媒和エネルギーと溶液の表面電位を電位に換算した項の和に相当する値である。実ポテンシャルはボルタ電位差（接触電位差）測定によって求めることができ、特に液体間での測定法についてはケンリック法と呼ばれる測定法が確立されている。この方法では垂直なガラス管の内壁に電解質溶液を流し、ガラス管の中心に水銀を滴下しながら電位差を測定する。しかし水銀の取り扱いが煩雑であるため、近年では測定例が報告されていない。そこで当研究室では、水銀の代替として炭素粉末を用いてケンリック法によるボルタ電位差測定を行ってきた。本研究では、電解質の種類と濃度を変化させた際に、得られる塩化物イオンの実ポテンシャルの値がどのように影響されるかについて考察を行った。

【実験】炭素粉末電極の平均粒径は、約 160 μm のものを用いた。以下のセルについて高入力インピーダンスのエレクトロメーターを用いて電位差測定した。



溶液をガラス管の内壁に流し、そのガラス管の中心に炭素粉末を流し、銀塩化銀電極と粉末電極の電位差を測定し、結果から塩化物イオンの実ポテンシャル値を計算した。

【結果】図 1 に測定結果を示す。理論上、セル電位はカチオンの種類に影響されないと予想されるが、(a) 塩化カリウム溶液と、(b) 塩酸の結果を比較すると、塩酸でやや負の電位が得られる傾向があった。塩酸の測定結果は塩化カリウム溶液に比べてデータに大きなばらつきが見られた。この結果については、塩酸の揮発性が影響しているのでは無いかと考えられる。このばらつきを考慮したうえで、塩化カリウムと塩酸の結果に有意差が認められるかどうか、検討中である。

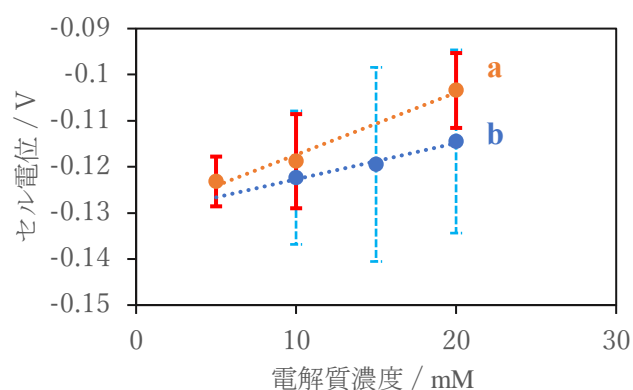


図 1. 流動炭素粉末電極を用いた、(a) 塩化カリウム溶液と (b) 塩酸でのケンリック型セルを用いたボルタ電位差測定

一般口頭講演

G-1 ~ G-11

G-1 ハロゲン酸(HXO_3 , $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)溶液中の純金およびステンレス鋼の溶解または腐食反応

(高知大理) ^{ほうじょうまさし}○北條正司, ^{たかせかおり}高瀬佳織, ^{よなほらよしのり}與那原良徳

【緒言】 金 Au は多くの強酸水溶液中での反応性に欠けることから明らかなように、非常に安定な物質である。金は、シアン化物、ハロゲン化物などの錯形成剤を共存した酸化力のある溶液にのみ溶解する。ステンレス鋼は耐食性に優れたクロム合金である。

我々は、濃硝酸だけでなく希硝酸 ($c < 2 \text{ mol dm}^{-3}$) がある条件下においては、酸化力を発現することを見出し、この希硝酸の酸化力を利用して、純金の溶解およびステンレス鋼の腐食・溶解現象を明らかにした[1]。本研究においては、(希)硝酸と同程度の酸性度の(比較的濃度)塩素酸(HClO_3)およびその他のハロゲン酸(HXO_3)の酸化力の発現機構を検討し、純金およびステンレス鋼の溶解・腐食現象を解明していく。

塩素酸は強酸である、または、かなりの強酸である ($\text{p}K_{\text{a}} = -2.7$)。濃 HClO_3 は、濃 HNO_3 と同様に、強い酸化力を有している。一方、希薄な HClO_3 溶液は、単に強酸であるに過ぎず、酸化力を発揮しないのであるが、濃 HClO_3 および HCl の混合物は ClO_2 と Cl_2 を発生させる (式 (1) 参照)。



【結果】 Fig. 1 (a) は、様々な混合比の NaClO_3 および HCl 混合溶液中への金線の溶解反応速度を示している。両者の混合により、即座に、塩素酸および NaCl が生成する ($\text{NaClO}_3 + \text{HCl} \rightleftharpoons \text{HClO}_3 + \text{NaCl}$)。1.0 mol dm^{-3} HCl 溶液 20 mL 中において、金線の溶解速度定数は、 NaClO_3 濃度の増加と共に著しく加速した。Fig. 1 (b) は、 NaClO_3 溶液中で、金の溶解は、 HCl よりも HBr によってさらに促進されることを示している。0.50 mol dm^{-3} NaClO_3 において、1.0 mol dm^{-3} HCl および HBr について、 $\log(k/\text{s}^{-1})$ 値は、それぞれ、-5.11 および -3.40 (約 50 倍の加速) であった[2]。

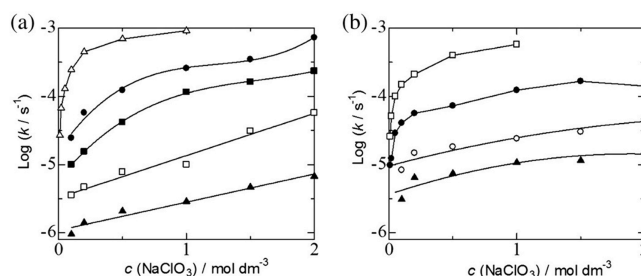


Fig. 1 (a) Changes in the gold-wire dissolution rate constant, $\log(k/\text{s}^{-1})$, in various concentrations of HCl containing sodium chlorate at 60°C : (\blacktriangle) 0.5; (\square) 1.0; (\blacksquare) 1.5; (\bullet) 2.0; (\triangle) 3.0 mol dm^{-3} HCl . (b) Changes in the gold-wire dissolution rate constant, $\log(k/\text{s}^{-1})$, in various concentrations of HBr containing sodium chlorate at 60°C : (\blacktriangle) 0.1; (\circ) 0.2; (\bullet) 0.5; (\square) 1.0 mol dm^{-3} HBr .

[1]北條正司, *Rev. Polarogr.* **67**, 67 (2021). [2]北條正司, *Rev. Polarogr.* **68**, 27 (2022).

G-2 電池系サイクリックボルタンメトリーにおける泳動効果の重要性

(¹京大院工・²京大 SACI・³甲南大理工)

○横山 悠子^{1,2}・山本 雅博³・加納 健司²

【緒言】負極に金属 Zn を用いた二次電池は Zn の溶解/析出反応を電池反応とし、高い容量密度が期待されることから水溶液系の電池において盛んに研究されている。Zn 二次電池の電解液としては塩基性条件下の $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ を含む電解液の他、中性の ZnCl_2 などが用いられている¹。一般にこれら溶質は少なくとも 0.1 M ($\text{M} \equiv \text{mol dm}^{-3}$) 以上存在しており十分な電気伝導率が確保されていることから、支持電解質として余分な塩を足さないことが多く、その影響は考えられてこなかった。そこで本研究では、Zn の溶解/析出反応に支持電解質がおよぼす影響について議論する。

【実験】支持電解質の有無による Zn の溶解/析出反応の違いを調べるため、サイクリックボルタンメトリー (CV) 測定を行った。測定には、作用極に Pt 線、対極に Zn 線、参照極に $\text{Ag}|\text{AgCl}$ 電極 (内部参照液: satd. KCl aq) を用いた三電極式セルを用いた。電解液としては支持電解質を含まない 0.1 M ZnCl_2 水溶液、または、そこに支持電解質として 6 M CaCl_2 もしくは 3 M KCl を加えたものを用いた。また比較用に非電解質である 6 M 尿素を加えたものについても測定を行った。掃引速度は 10 mV s^{-1} とした。

【結果】Figure 1 に得られた CV を示す。支持電解質を加えた系 (橙、緑) では、加えなかった系 (赤) よりもピーク電位差 ΔE_p が大きく減少した。また、非電解質である尿素を加えた系 (青) は支持電解質無しの系と同様の ΔE_p を示した。この ΔE_p の違いは泳動の寄与による差であることが推測される。また、Poisson 式を用いて泳動項を考慮した²微小電極におけるシミュレーションを行ったところ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ では支持電解質の有無で波形が異なることを確認した。泳動項はこれまで電池分野ではあまり考えてこられなかったが、それに伴う CV 波形の違いは大きい。泳動の寄与は電池だけでなく、希薄電解質系を用いるストリップングボルタンメトリーにおいても重要であり、考慮すべきものである。

【謝辞】この成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の委託事業 (JPNP21006) の結果得られたものです。

[1] C. Zhang et al., *Chem. Commun.*, **54**, 14097 (2018).

[2] E. J. F. Dickinson et al. *J. Phys. Chem. C*, **113**, 11157 (2009).

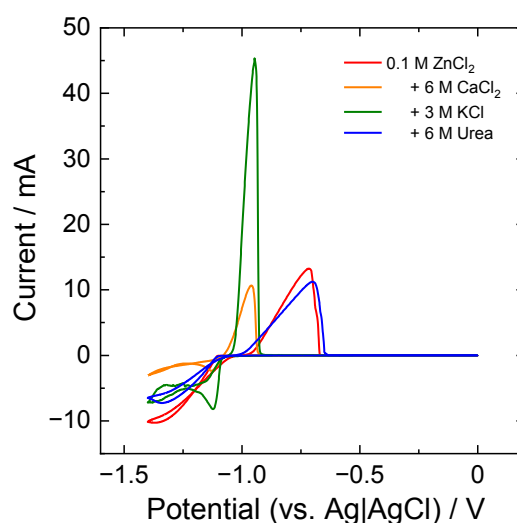


Figure 1 Pt 線上への Zn の溶解析出反応の CV。支持電解質なしの 0.1 M ZnCl_2 (赤)、および 0.1 M ZnCl_2 に 6 M CaCl_2 (橙)、 3 M KCl (緑)、 6 M Urea (青) を加えた電解液を用いた

G-3 アニオンラジカルを負極活物質に用いる電池の開発 I 概念設計

(¹紀本電子工業株式会社・²信州大理) ○^{ひのうえてるお}樋上照男^{1,2}・^{なかむらりょうが}中村稜雅¹・^{きもとたかし}紀本岳志¹

【序論】 近年、リチウムイオン電池やペロブスカイト太陽電池など電池の進歩は著しい。本研究は、そのような最新の電池の研究から少し距離を置いて、ボルタの電池やダニエル電池などの基本的な化学電池に立ち返り、この視点から電池を見直してみようという試みである。ただし、単に見直すだけでは面白くないので、次の2つの制限を課した。①は、光や熱などの自然エネルギーを利用すること。②は、炭素や身近にある有機物など、できるだけ入手し易い材料で構成することである。②のためには、フラーレン (C₆₀) やニトロベンゼン (NB), ベンゾキノン(BQ)などのアニオンラジカルを負極活物質とすることが一つの手段である。既に、C₆₀ のアニオンラジカル、C₆₀^{•-}, を用いた電池は、光電気化学蓄電池 (PEC, photoelectrochemical condenser) として報告した¹⁾。講演ではこのような電池を開発することの意義と、具体的な電池の構成の概要を述べる。

【原理】 図1にC₆₀^{•-}を負極活物質としたPECの模式図を示す。C₆₀は太陽光により励起され、TPB⁻ (tetraphenyl borate) から電子を引き抜いてC₆₀^{•*}となる。C₆₀^{•*}の電子は外部回路を通して正極活物質を還元する。全反応式は、



である。

TPB[•]は中性ラジカルでビフェニルとジフェニルボロン酸に分解する²⁾。ここで注目することは、①の自然エネルギー (太陽光) の利用と②の炭素材料の使用である。現在のところ、NBがTMAH (tetramethyl ammonium hydroxide) の存在下、①の熱によりNB^{•-}を生成することをESRにより確認し³⁾、負極活物質として利用できると考えた。NBとBQを溶媒や支持電解質などを変え検討中であるが、ボルタンメトリー的には両者は非水溶媒中で1電子還元波を示すことを確認している。

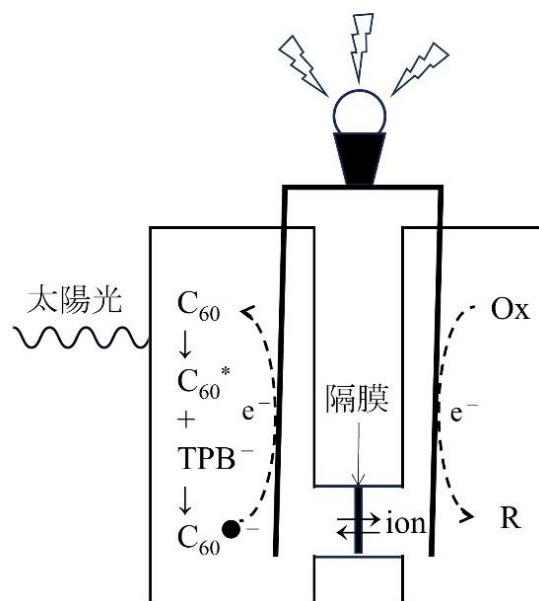


図1 PECの模式図

1) S. Watariguchi et al., *Electrochemistry*, 82(9), 736-742 (2014).

2) S. Watariguchi et al., *Anal. Sci.*, 32, 463-468 (2016).

3) 木内美奈 他, 第72回分析化学討論会 (2012).

G-4 等価回路の推定に適した電気化学インピーダンス図示法

(産総研 電池技術研究部門) ○^{しろま}城間 ^{じゆん}純・^{くらたに}倉谷 ^{けんたろう}健太郎

【緒言】交流電圧と交流電流の関係であるインピーダンス（複素数 Z ）にはいくつかの図示方法があるが、電気化学インピーダンスの分野では Z の実部と虚部 $\{Z', Z''\}$ を複素平面にプロットする Nyquist 図が一般的である。ただし Nyquist 図には周波数 (f) の情報がなく、周波数との関係（例えば拡散なら $|Z| \propto f^{-0.5}$ 等）の把握に向かないため、必要に応じて Bode 図も併用される。Bode 図では、 $|Z| \propto f^n$ に従うならば $\log |Z|$ vs. $\log f$ プロットが傾き n の直線を描く性質が利用できるが、 $|Z|$ が充分大（Nyquist 図で原点から充分遠方）でないとそのような挙動は読み取れず、得られる情報は多くない。例えば図 1 に示す有限拡散 Warburg 素子 (W_0) を含む Randles 型等価回路の Z 値の場合、領域 A で f^{-1} に従って値が発散していることは Bode 図から読み取れるが、領域 B で部分的に $f^{-0.5}$ に従っていることまでは分からない。本研究では、局所的な次数を可視化することで、Bode 図のような f 情報の見やすさと、Nyquist 図のような等価回路との対応の見やすさを兼ね備えた図示法を模索している。

【理論】変数 x と y が $y = Ax^n + B$ なる関係にあれば、 $\ln(dy/d \ln x) = n \cdot \ln x + \ln An$ なので $\ln(dy/d \ln x)$ vs. $\ln x$ プロットは定数項 B によらず傾き n の直線を描く。これを利用すれば、Bode 図の $\log |Z|$ vs. $\log f$ プロットの性質を継承しつつ Nyquist 図に現れる挙動を原点からの距離とは無関係に反映する図示法が創出できると考えた。

【結果】 $M_{Z'} = \log(dZ'/d \log f)$ 、 $M_{Z''} = \log(dZ''/d \log f)$ で定義した指標を「 M 値」、それらをさらに $\log f$ で微分したものを「 n 値」とした。これは、 f 変化に伴う Nyquist 図上の移動速度を実軸方向と虚軸方向に分けて考えたものと言える。図 2 は図 1 の虚数成分 (Z'') に関する M 値、 n 値の vs. $\log f$ プロットである。挙動 A、B (W_0 由来) や挙動 C (L 由来) が f に対しそれぞれ -1 、 -0.5 、 $+1$ 次であることが読み取れた。

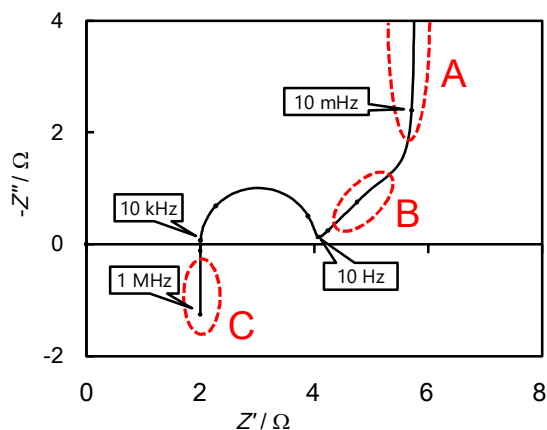


図 1. 等価回路 $L+R_s+\{C_d/(R_{ct}+W_0)\}$ の Z 値の Nyquist 図

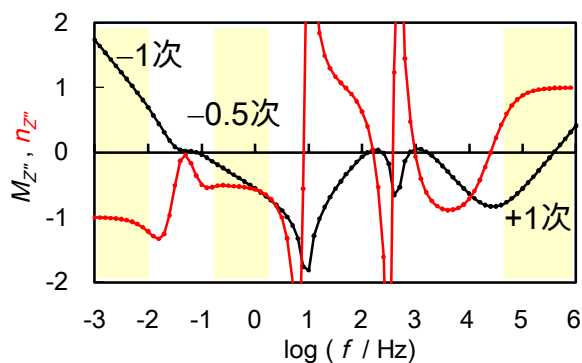


図 2. Z'' 値の f 依存性の可視化

G-5 双極子相互作用によるネルンスト平衡の遅れ

○(電化博)^{あおきこういち}青木幸一、(福井大院工)^{りゅうゆえんゆえん}劉圓圓、(電化博)^{つえんじんえん}陳競鳶

[緒論] 拡散式と Butler-Volmer (BV) 式から算出した不均一反応速度定数の値は、研究者や方法に依存する。つまり、この値は反応種の属性ではなく、Nernst 式からの何らかによる遅れである。一方、電気二重層静電容量は周波数分散があり、constant phase element とされる応答の遅れが測定されている。静電容量電流が、ほぼ時間に反比例して徐々に減少するため、電圧印加後 1 秒経っても測定される。静電容量が、電場による溶媒双極子の配向エネルギーより高い溶媒双極子間の長距離相互作用に支配されるからである。類似の事が電荷移動直後に起きれば、溶媒双極子間相互作用による安定化に長時間かかる、と思われる。つまり、Nernst 平衡に達するのに時間がかかる。それを定量化し、電位ステップの実験結果によって、この考えを証明する。

[結果] Nernst 式の示す電位に即応答するのは、酸化還元種の活量であり、電流を決める濃度ではない。電位によって期待される濃度に達するのに、電極上の溶媒双極子の安定化時間だけ、遅れが生じる。その時間を表すのが、双極子から生じる負の静電容量 C_{rx} (負の値) による電流 $I_N = \mu V C_{rx} t^{\mu-1}$ ($\mu \approx 0.1$) である。定電位電解による酸化拡散電流密度 j_{df} から生じる酸化体の表面濃度および活量は ($M = \text{mol cm}^{-3}$)

$$c_{Os} = c^* - (1/F\sqrt{\pi D}) \int_0^t \frac{j_{df}(u) du}{\sqrt{t-u}} \quad a_{Os} M = c^* - (1/F\sqrt{\pi D}) \int_0^t \frac{j_{df}(u) + j_N(u)}{\sqrt{t-u}} du \quad (1)$$

これらから、表面濃度の時間変化は、図 1 のように Nernst 式から予想される一定値ではなく、減衰する。時間応答のべき数を求めるため、 $I_N = (\text{Cottrell}) - \{I_{ob}(\text{白金電極における } 1\text{mM フェロセン誘導体 (FcTMA) + 0.5 M KCl の酸化}) - (\text{二重層電流})\}$ の対数を対数時間に対してプロットした(図 2)。直線に乗り、 $\mu \approx 0.1$ の傾きを得た。

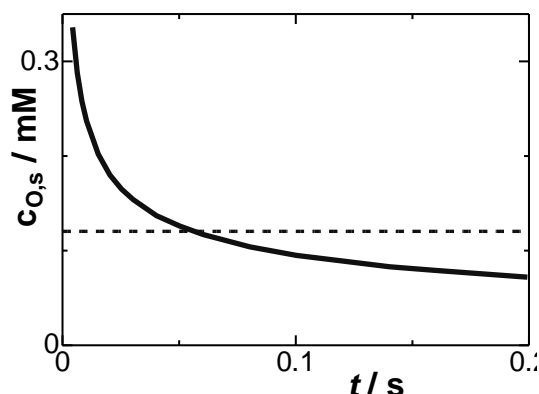


Fig. 1 Time-variation of the concentration on the electrode surface, calculated from Eq. (1) for $\mu = 0.1$, $C_{rx} = 67 \mu\text{F cm}^{-2}$ and $D = 0.7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ at $E = 0.489 \text{ V vs. Ag|AgCl}$. The dashed line is the concentration averaged for $0 < t < 0.2 \text{ s}$.

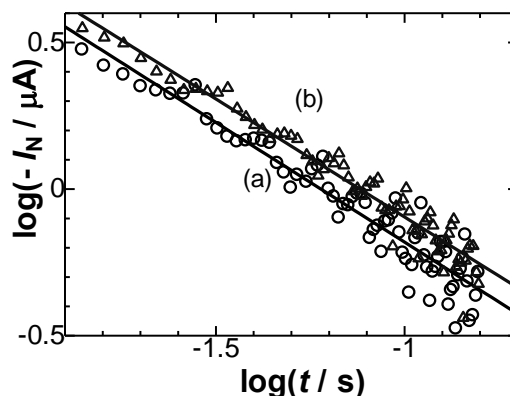


Fig. 2 Logarithmic plots of the negatively capacitive current against time for the current-time curves observed at the stepped potential from 0.26 V to $E_{dc} =$ (a) 0.440 and (b) 0.489 V .

G-6 液液界面における細胞膜透過性ペプチド修飾色素の吸着反応挙動

(¹金沢大物質化学・²福井県大生物資源)

さかえひろき たけうちやまと まるやまち と せ はまの よしみつ にしやまよしお ながたにひろひさ
○坂江 広基¹・武内 大和²・丸山 千登勢²・濱野 吉十²・西山 嘉男¹・永谷 広久¹

【緒言】細胞膜透過性ペプチド (CPP) は機能性物質を細胞内に導入する戦略としてドラッグデリバリーの分野で注目されている。我々は最近、天然由来のポリカチオン性ペプチドである ϵ -ポリ-L-リジン (ϵ PL, $n=25-35$) が細胞毒性を示さない CPP として機能することを見出し [1]、生体膜模倣液液界面における反応機構を明らかにした [2]。一方、現在、広く研究されている CPP である化学的に合成されたオクタアルギニン (R8) は、細胞毒性を示すことが知られている。その要因は明らかにされていないが、細胞内取り込みの機構が一因であると考えられる。そこで本研究では、生体膜のモデル反応場として液液界面を用い、R8 の界面反応機構を分光電気化学的に研究した。

【実験】R8 をクリックケミストリーによって 5(6)-Carboxyfluorescein (FAM) で蛍光標識した (FAM-R8)。四電極式ポテンショスタットを用いて水 | 1,2-ジクロロエタン (DCE) 界面のガルバニ電位差 ($\Delta^w\phi$) を制御した。電位変調蛍光 (PMF) 分光法 [3] では、励起光 (cw laser, 488 nm) を全内部反射条件で入射し、電位変調に依存して変化する蛍光強度の交流成分を複素解析した。偏光変調全内部反射蛍光 (PM-TIRF) 分光法 [4] では、液晶位相子を用いて励起光の偏光状態を p 偏光から s 偏光に 13 Hz で変調し、界面に吸着配向した蛍光性化学種を選択的に測定した。

【結果】10 μ M FAM-R8 を含む水相 (pH 7.4) を用いた電気化学測定では、正電位領域でキャパシタンスが増加し、カチオン性 FAM-R8 の界面吸着が示唆された (Fig. 1 inset)。PMF 測定では、-0.2 V 以上で $\Delta F_{re} > 0$, $\Delta F_{im} < 0$ の応答が得られ (Fig. 1)、カチオン性 FAM-R8 は相間移動せず、水相側界面で吸着することが明らかになった。さらに、PM-TIRF 応答 (ΔF^{p-s}) では同電位領域で $\Delta F^{p-s} < 0$ となり、FAM-R8 の FAM 部位が界面に水平に近い配向で吸着していることが示された。発表では、DCE 相に 1,2-dimyristoyl-*sn*-glycero-3-phosphocholine (DMPC) を添加し、界面に脂質膜を形成させた生体膜模倣界面における応答の変化についても言及する。

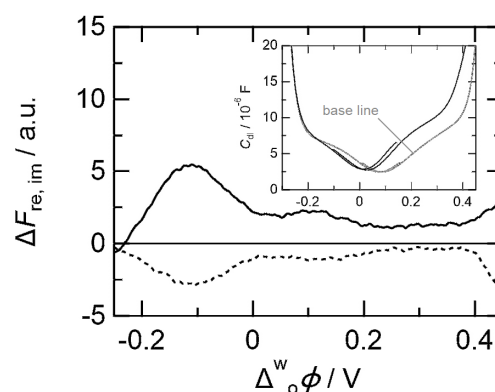


Fig. 1 PMF responses at the bare water|DCE interface. The concentration of FAM-R8 was 1.0×10^{-5} mol dm⁻³. (inset) Capacitance curves.

[1] Takeuchi *et al.*, *Commun. Biol.*, **2022**, 5, 1132. [2] Sakae *et al.*, *Electrochim. Acta*, **2023**, 462, 14769. [3] Nagatani *et al.*, *Anal. Sci.*, **2007**, 23, 1041. [4] Yamamoto *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **2016**, 120, 7248.

G-7 いわゆる Harned 電池に液間電位差は無いのか？

(pH 計測科学ラボラトリー¹⁾ 垣内^{かきうち} 隆^{たかし}¹⁾

Herbert Spencer Harned (1888-1869) は、電解質溶液論の碩学泰斗であり、その大部な著書、“The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions”¹⁾ に、彼の 1920 年代から 1940 年代の電池の起電力を用いた電解質溶液の熱力学的研究がまとめられている。彼の重用した電池の一つは、



で表される。この電池は、彼が最初に用いたのではないが、この電池を用いて水の pK_w や弱酸の pK_a を広い温度範囲で決めるなどしたので、時に“Harned Cell”と呼ばれることがある。それゆえ、本発表では「いわゆる Harned 電池」とした。Harned 電池の水相は、一見、一様であるから液絡は無く、従って液間電位差もないと考えられることが多い。実際には、水素電極近傍では水溶液は H_2 飽和であるのに対し、銀|塩化銀電極近傍の水溶液は AgCl の溶解度が有限である (25°C では $13 \mu\text{mol dm}^{-3}$ 程度) ので Ag^+ で飽和しているので、両水溶液の界面近傍では、 Ag^+ が H_2 により還元されて Ag が生じる²⁾。

水の K_w 決めるために、Harned らは、さらに、



の電池電圧 E_{II} を測定し、電池 (I) の電池電圧の電池電圧 E_{I} との差、 $E_{\text{II}} - E_{\text{I}}$ を NaCl 濃度を変えて得た。 $E_{\text{II}} - E_{\text{I}}$ vs. イオン強度のプロットをイオン強度ゼロに外挿することにより、 K_w を得られるとした。その値は、たとえば 25°C では、 1.008×10^{-14} ($pK_w = 13.997$) と見積もられた。これが、今日に到るまで通用されている。しかし、電池 I と II それぞれにおける液間電位差の存在は、考慮されていない。

最近、われわれは、イオン液体 *N*-ethyl-*N*-pentylpyrrolidinium bis(pentafluoroethanesulfonyl)-amide ([2,7-pyrrol⁺][C₂C₂N⁻]) を塩橋とする電池



の電池電圧測定を 25°C で測定し、 HCl と KOH 濃度が共に 1 mmol dm^{-3} において $pK_w = 13.81$ を得た³⁾。この値は、Harned らが 1930 年代に得て、後に再確認されている彼らの値⁴⁾ より、有意に小さい。この差は、電位差にすると 10 mV に相当する。イオン液体塩橋を挟む電池 (III) の電位差が 10 mV あるとは考えられない。むしろ、Harned らの電池が 10 mV 程度の液間電位差を含んでいると考えた方が合理的である。

参考文献

- 1) H. S. Harned and B. B. Owen, “The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions,” 3 ed., Reinhold, New York (1958).
- 2) D. A. MacInnes, “The Principles of Electrochemistry,” Dover, New York (1961).
- 3) T. Ogaki, Y. Kitazumi, N. Nishi, and T. Kakiuchi, submitted for publication.
- 4) H. S. Harned and R. A. Robinson, *Trans. Faraday Soc.*, **36**, 973–978 (1940).

G-8 フルオラス溶媒 | 水界面イオン移動反応を利用したフルオラスイオン選択的分析法の検討

(福井県大生物資源) ○^{うえまつこうへい}植松宏平・^{ならゆうき}奈良裕希・^{たみやけん}民谷健人・^{かたの}片野 ^{はじめ}肇

【緒言】我々はある種のフルオラス溶媒が液 | 液界面イオン移動ボルタンメトリーの非水溶媒に用いられることを見出し、フルオラス溶媒・イオンの親フッ素性の熱力学的評価が電気化学的に可能であることを報告してきた [1-3]。本知見は、分析法としての見地からは、同法が通常のイオンとフルオラスイオンを識別する手法に成りえることを示唆する。本研究では、フルオラスイオンの高感度選択的分析法を目指し、測定対象イオンの電気化学的濃縮も期待できるフルオラス溶媒液膜 | 水(W)界面電気化学測定系の構築とその評価を行った。

【実験】フルオラス溶媒には 1*H*,1*H*,5*H*-octafluoropentyl-1,1,2,2-tetrafluoroethyl ether (OFE)を選び、支持電解質として tetrabutylammonium tetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]borate (But₄NTFPB), tetraoctylammonium bis(nonafluorobutanesulfonyl)-imide, or bis(triphenylphosphoranylidene)ammonium bis(nonafluorobutanesulfonyl)imide を 0.1 M の濃度で溶かした。内部溶液を充填し、ガラス管先端部に接着させたテフロン膜にこの溶液 3 μL を滴下した。テフロン膜表面を試験水溶液に接触させ、内部溶液・試験溶液のそれぞれに可逆な参照電極を挿入し測定を行った。

【結果】0.1 M But₄NTFPB (OFE 液膜) | 0.05 M MgSO₄ (W) 界面における tetramethylammonium ion (Me₄N⁺)非存在下(破線), 存在下(実線)のサイクリックボルタモグラム(CV)を図 1 に示す。OFE 液膜 | W 界面においても、通常の OFE | W 界面と同程度の分極領域が得られ、Me₄N⁺存在下では可逆な 1 価イオン移動反応に帰せられる CV が観測された。種々のフルオラス・非フルオラスイオンも可逆波に帰せられる CV を与え、得られる溶媒間移行式量ギブズエネルギーは通常の OFE | W 界面での値とほぼ一致した。この結果は、膜担持による液膜界面系でも、フルオラス溶媒の親フッ素性を維持した測定が可能であることを示す。当日は、液膜界面系での perfluorooctanate のストリッピングボルタンメトリーによる高感度分析について検討した結果も報告する予定である。

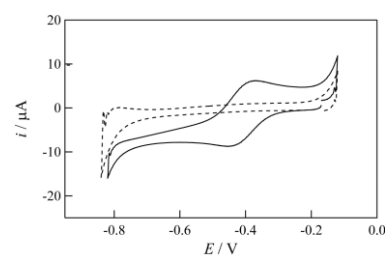


図 1 0.1 M But₄NTPPB + *a* mM Me₄NCl (OFE 液膜) | 0.05 M MgSO₄ (W) 界面の CV。破線：*a* = 0, 実線：*a* = 0.5, 掃引速度 20 mV s⁻¹。

[1] H. Katano, Y. Kuroda, and K. Uematsu, *J. Electroanal. Chem.* 788 (2017) 232.

[2] K. Uematsu, Y. Matsubara, H. Katano, T. Osakai, *Anal. Sci.* 37, (2021) 1379.

[3] K. Uematsu, J. Yamagata, H. Sakae, H. Katano, T. Osakai, *Anal. Sci.* 37, (2021) 1707.

G-9 脂質二分子膜を介したイオン透過

(京大院農) ○白井 理、^{しらい おきむ} 莊 葦白、^{ちやん うゑいばい} 宋和慶盛、^{そ わ けいせい} 北隅優希^{きたずみゆうき}

【緒言】細胞膜の基本構造を形成する脂質二分子膜 (BLM) は、内部が疎水的であり、親水性イオンに対して透過障壁として働く。水相に NaCl のような親水性イオンのみが存在する場合、BLM を介した 2 水相間でサイクリックボルタモグラム (CV) を測定すると、膜界面での充電電流が生じ、方形波に近い波形を示す。しかし、膜電位を印加すると徐々に電流が生じる。これは、Na⁺および Cl⁻が膜内に分配し、対向輸送するために生じる¹⁾。また、tetraphenylborate (TPhB⁻) のような疎水性イオンを水相に微量添加すると、0 V、0 A の点に対称なピーク波形を示す。このピーク状の電流は TPhB⁻ の BLM への吸脱着と膜透過によるものと従来は考えられてきた²⁾。しかし、TPhB⁻ の BLM への吸脱着だけでなく、TPhB⁻と共に Na⁺が膜内部へ分配し、電位印加に応じて両イオンが透過することが判った³⁾。本研究では、電解質イオンの疎水性とその濃度によって変動する膜電位-膜電流の解析結果に基づきイオン透過挙動を解明した。

【実験】直径 1 mm の孔をあけた PTFE シート (厚さ 0.2 mm) を 2 つのガラスセル間に挟み、各セルに 0.1 M (M = mol dm⁻³) の電解質水溶液を満たした (W1 および W2)。10 mg mL⁻¹ の lecithin と 5 mg mL⁻¹ の cholesterol を含む *n*-decane 溶液を PTFE シートの孔に塗り付けて BLM を作製した。まず、電解質の種類を変えて膜電位-電流関係曲線を比較した。微量 (10⁻⁶ M 程度) の疎水性イオン (TPhB⁻等) の影響を調べる際は、TPhB⁻を含む水溶液を W1 および W2 に添加し、よく攪拌した。電流測定用に Pt 線、電位印加用に Ag|AgCl 電極を各水相に挿入し、電気化学測定は 4 電極式で行った。

【結果および考察】 W1 および W2 中の電解質を LiCl、NaCl、KCl、RbCl、CsCl とすると、イオン半径が大きいカチオンの方が同じ膜電位を印加した際の電流密度が高くなった。カチオンを K⁺とし、アニオンを ClO₄⁻に代えると同様に電流密度が上昇した。疎水性が高い方がカチオン、アニオン共に分配しやすく、膜電位印加に伴い対向輸送によるイオン透過電流が生じたと考えられる。つぎに、W1 および W2 (0.1 M NaCl) に TPhB⁻を添加し、掃引速度 1 mV s⁻¹ で CV を測定した。4 × 10⁻⁶ M 以上の TPhB⁻を含む系ではシグモイド型の波形が得られ、Na⁺と TPhB⁻の BLM への分配と対向輸送により膜電位-電流関係曲線を説明できた。なお、1 × 10⁻⁶ M 以下の TPhB⁻を添加した系では 50~100 mV の領域で膜電流は極大値を示した。このような極大が現れる系では、電位印加に伴って BLM 内部のイオン組成が変化し、電流値が変化したものと予想される。

引用文献

- 1) K. Kimura, et al., *J. Electroanal. Chem.*, **779** (2016) 131. 2) C. J. Bender, *Chem. Soc. Rev.*, **17** (1988) 317. 3) O. Shirai, et al., *Chem. Lett.*, **38** (2009) 1038.

G-10 疎水領域の欠損による直接電子移動型フルクトース脱水素酵素の可溶性発現

(京大院農) ○^{あだち}足立 ^{たいき}大宜・^{そわ}宋和 ^{けいせい}慶盛・^{きたずみ}北隅 ^{ゆうき}優希・^{しらい}白井 ^{おさむ}理

【緒言】フルクトース脱水素酵素 (FDH; *Gluconobacter japonicus* NBRC3260 由来) は、酢酸菌の細胞膜に局在する呼吸鎖酵素である。本酵素はヘテロ三量体構造をとり、触媒活性中心 FAD および[3Fe-4S]クラスターを有するサブユニット I (67 kDa), 3つのヘム c を含む膜結合性のサブユニット II (51 kDa), シャペロン機能を担うサブユニット III (20 kDa) から成る。また、本酵素反応は電極反応との共役が可能であり、直接電子移動 (DET) 型の触媒活性に優れている。そして、FAD → [3Fe-4S] → ヘム 3c → ヘム 2c → 電極, という経路で電子が移動すると知られている。一方、生物電気化学デバイスを志向して本酵素を開発する場合、大腸菌や酵母を宿主とした大量発現が望ましい。しかし、本酵素は膜タンパク質であるため、上記異種発現系の構築が困難である。また、精製に界面活性剤を要するという課題も残されている。先行研究では、FDH のサブユニット I/III 二量体が可溶性画分に発現することが明らかになっているが、本二量体は電子伝達を担うサブユニット II を含まないため、DET 活性が著しく低下する。そこで本研究では、近年解明した FDH の立体構造を踏まえ、膜結合部位と推定される2か所の疎水領域を欠損した変異体を作製し、DET 活性を保持した三量体 FDH の可溶性発現を試みた。そして、本変異体の生物電気化学特性を評価した。

【実験】*G. oxydans* NBRC12528 $\Delta adhAB\Delta aldFGH$ 株 (アルコール/アルデヒド脱水素酵素欠損変異株) を宿主として、①DET 型反応に非関与のヘム 1c と天然電子受容体のユビキノン結合部位を含む領域 (1c 領域; Pro27-Ile169), および、②膜結合ヘリックスを含む C 末端疎水領域 (CHR; Gly454-Trp476) を欠損した FDH 変異体 ($\Delta 1c\Delta CHR_FDH$) の発現系を構築した (図 1)。そして、本変異体を精製し、電気化学評価を実施した。

【結果】 $\Delta 1c\Delta CHR_FDH$ は、全て可溶性画分に発現し、界面活性剤フリーでの三量体 FDH の精製に成功した。また、本変異体は、平板金電極や多孔質炭素電極で DET 活性を示した。講演では、野生型組換え FDH (rFDH) および単独変異体 ($\Delta 1c_FDH$, ΔCHR_FDH) の特性と比較し、 $\Delta 1c\Delta CHR_FDH$ における変異の効果を検討する。

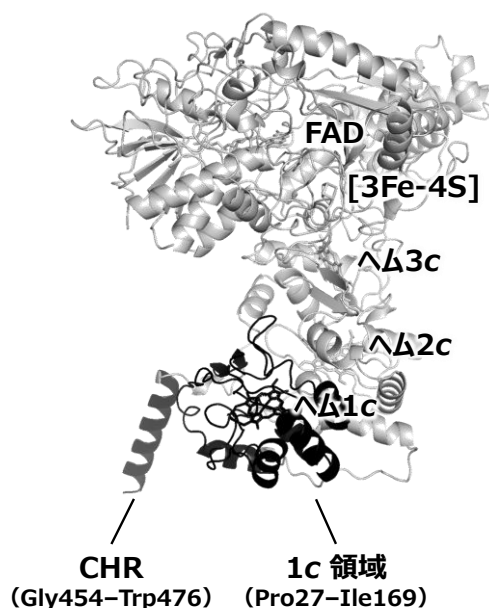


図 1 FDH の立体構造 (PDB: 8JEJ)
黒色: $\Delta 1c\Delta CHR_FDH$ における欠損領域

G-11 透明絶縁基板上に作製した窒化タンタル光電極の半導体特性の評価

(¹宮崎大 TT・²東京大特別教授室・³宮崎大院工・⁴信州大 RISM)
 ひがし ともひろ¹ にしやま ひろし² わきしまかいせい³ ながおか あきら³ よしのけんじ³ どうめんかずなり⁴
 ○ 東 智弘¹・西山 洋²・脇島海晴³・永岡 章³・吉野賢二³・堂免一成^{2,4}

【緒言】太陽光エネルギーを輸送と貯蔵が可能な化学エネルギーに変換する手法として、タンデム型の光電気化学 (PEC) セルを用いた水の分解反応が検討されている^[1]。窒化タンタル (Ta₃N₅) をベースにした可視光吸収型の半透明な光電極は、タンデム型 PEC セルにおける一段目の酸素生成用トップセルに用いられている^[2]。

Ta₃N₅ 透明光電極は、透明基板に接合した前駆体膜を高温アンモニア雰囲気中で窒化処理することにより作製する^[2,3]。そのため、窒化処理後でも失透や変形などが生じない安定性を有する透明基板の利用が必須になる。そこで我々は、透明石英を基板に用い、Ta₃N₅ 自体が有する伝導性によって水分解を駆動できる光電極を開発した。作製した Ta₃N₅ 薄膜の半導体特性と PEC 水分解効率の関係を精査した結果を報告する。

【実験】石英 (SiO₂) 基板上に高周波マグネトロンスパッタリング法によって Ta₃N₅ 前駆体薄膜を成膜した。前駆体を様々な温度で窒化し、Ta₃N₅/SiO₂ 薄膜を得た^[3]。Ta₃N₅ 表面にインジウムをはんだ付けし、Hall 効果測定によって Ta₃N₅/SiO₂ の電気特性を評価した。次いで、インジウム部位にリード線を取り付け、Ta₃N₅ 表面に酸素生成反応用の NiFeO_x 助触媒を担持した^[2]。NiFeO_x/Ta₃N₅/SiO₂ を作用極、Ag/AgCl/sat'd KCl を参照極、Pt 線を対極にそれぞれ用い、三電極式の PEC 測定を 1.0 M KOH (pH = 13.8) 水溶液中でおこなった。光源には疑似太陽光 (AM 1.5G, 100 mW cm⁻²) を用いた。

【結果】1.23 V vs. 可逆水素電極 (V_{RHE}) で NiFeO_x/Ta₃N₅/SiO₂ が生成する光電流密度 (J) および Ta₃N₅/SiO₂ 薄膜の抵抗率 (ρ) は、窒化温度 (T) によって増減した (図 1)。 $T = 775^\circ\text{C}$ のときに J は最も高くなり、 ρ は最も低くなった。このときの J と ρ は、それぞれ 5.9 mA cm^{-2} と $0.061 \Omega \text{ cm}$ であった。 T を 775°C よりも高くすると J は減少し、 ρ は増加する傾向にあった。Hall 効果測定の結果から、高い T での焼成によって Ta₃N₅ の欠陥濃度が増加し、キャリア移動度が減少することを明らかにした。

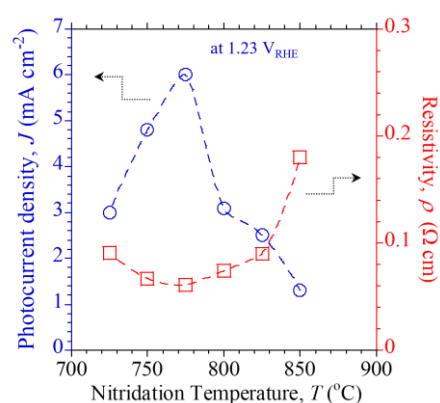


図 1. 異なる窒化温度 (T) で作製した NiFeO_x/Ta₃N₅/SiO₂ 光電極の 1.23 V_{RHE} における光電流密度 (J) と Ta₃N₅/SiO₂ 薄膜の抵抗率 (ρ) の関係。

【参考文献】

- [1] T. Higashi and K. Domen, *Denki Kagaku* **2022**, *90*, 94-100.
 [2] T. Higashi et al., *Energy Environ. Sci.* **2022**, *15*, 4761-4775.
 [3] T. Higashi et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2023**, *25*, 20737-20748.

ポスター講演

P01 ~ P10, P12 ~ P32

学生発表* **P01 ~ P06, P08, P10, P12 ~ P14**
P16 ~ P19, P21, P23 ~ P25
P27 ~ P32

P01* 卵殻膜への重金属イオンの濃縮に及ぼす膜構造の影響 -イオン移動ボルタンメトリーによる観察-

(京工織大院工芸科学) ○竹歳^{たけとし} 初美^{はつみ}・外間^{そとま} 進悟^{しんご}・吉田^{よしだ} 裕美^{ゆみ}・前田^{まえだ} 耕治^{こうじ}

【緒言】卵殻膜 (ESM) はタンパク質繊維から構成されるため、多孔質で網目状の構造とさまざまな官能基を保有する特徴を有する。そのため、重金属イオンに対して高い吸着能を示し、吸着剤としての研究が行われている[1]。これらの研究では、主に膜を粉砕して用いているため、膜の構造と吸着能との関係は検討されていない。当研究室では、イオン移動ボルタンメトリーを用いて種々の膜中のイオン選択性やイオンの動的挙動の解析を行ってきた。本研究では、同法を用いて ESM への銀イオンの濃縮と膜構造の関係を評価した。

【実験】ESM は卵殻を 1 mol dm^{-3} (M) 塩酸に 3 時間浸したあと剥離させた。ESM を直径 2 mm の穴が開いたシリコンシート 2 枚で挟み、膜の両側を水相 (W) と有機相 (O) で満たした。測定前に、あらかじめ支持塩を含む W に ESM を浸し、W と平衡状態にした。W に銀塩化銀電極を、O に 0.01 M tetrapentylammonium chloride 溶液と銀塩化銀からなる参照電極と、白金対極を設置した。支持塩として W に 0.1 M MgSO_4 、O に 0.01 M tetrapentylammonium tetrakis [3,5-bis (trifluoromethyl) phenyl] borate を加えた。また、 Ag^+ や K^+ の移動を促進する中性配位子として 0.05 M dibenzo-18-crown-6 を O に加えた。電位を掃引しながら ESM (または W) から O へ横切るイオン移動を電流として検出した。

【結果】 Ag_2SO_4 (0.5 mM) を W に加えて、イオン移動ボルタモグラムを 10 分毎に繰り返し記録した。Fig. 1 は Ag^+ の膜から O への移動に対応するピーク電流値 (I_p) の経時変化を示す。複数の膜を用いて繰り返し測定したところ、膜を介した場合は、膜を設置しない場合の 2 倍以上大きいグループと小さいグループの 2 種類に分かれた。移動イオンが K^+ の場合には、膜の有無によらず I_p はほぼ等しく一定であった。 K^+ の結果は、膜の繊維構造はイオンの単純な膜内拡散としては障壁にならないことを示す。 Ag^+ の水和半径は K^+ と同程度であることを考慮すると、ESM には Ag^+ の膜透過に対して特異的に働く部位が不均一に存在し、大きい I_p はイオン濃縮する部位を測定した結果であり、小さい I_p はイオン移動を抑制する部位を測定した結果であると考えた。界面面積の変化より、ESM は Ag^+ に対して濃縮部位と抑制部位が mm 間隔で偏在すると予想した。ESM の二層構造との関係も検討中である。

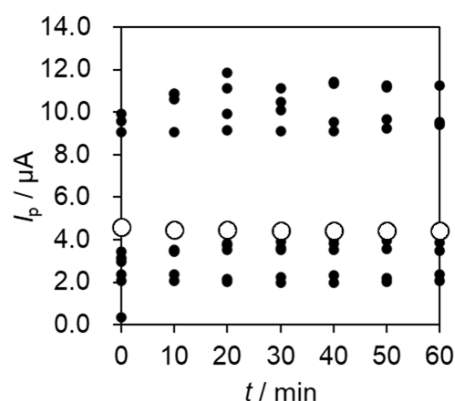


Fig. 1 Time-course of peak current of voltammograms of Ag^+ through an ESM measured every 10 minutes.

Scan rate, 20 mV s^{-1} .

○in the absence of an ESM, ● in the presence of an ESM

[1] A. Mittal, M. Teotia, R. K. Soni et al., *Journal of Molecular Liquids*, **223**, 376-387 (2016)

P02 金属粒子を内包した onion like carbon を固定化担体とした酵素アレイの電気化学応答評価

(¹兵庫県大院理・²兵庫県大先端医療工学研究所・³旭川高専)
 ○武内 たけうち 森史¹・鈴木 もりふみ 雅登^{1,2}・小寺 すずき 史浩³・安川 まさと 智之^{1,2}

【緒言】高純度水素生成を目的としたマイクロ波加熱によるメタン分解反応では副生成物として金属粒子を内包した onion like carbon(OLC)が得られる。OLC 固定化電極を用いると酸素還元応答の電流値の増大や過電圧の減少が観測された。また、マイクロアレイを用いた誘電泳動(DEP)では、OLC を選択的にウェルに捕捉可能である。よって、異種の酸化還元酵素を固定化した OLC を選択的に微小電極上に配置することにより、マルチ酵素センサの構築が期待できる。そこで、本研究では、OLC 表面に酵素を固定化した微小電極上での酸素還元応答を評価した。

【実験】OLC の表面にスクシンイミドエステルを有するピレンを用いてスクシンイミド基を導入した。さらに、そのスクシンイミド基にグルコース酸化酵素(GOx)と片末端にアミノ基を持つポリエチレングリコール (PEG)を修飾した。DEP を用いて酵素修飾粒子をマイクロウェル(直径 16 μm , 高さ 10 μm)に導入した。上面の ITO 電極をアースに接続し、下面のウェル電極に交流電圧(20 Vpp, 1 MHz)を 10 分間印加した。最後に、デバイス内溶液を 100 mM リン酸 buffer(pH 7.0)に置換し、マイクロウェル電極で酸素還元電流を計測した。

【結果】電極デバイスに GOx 修飾 OLC を導入し、電極 5 および 6 に交流電圧を 10 min 印加すると電圧を印加した電極のウェルにのみ粒子が捕捉された

(Fig.1)。これは不均一電場下にて OLC に電場の強い方向へ引き寄せられる正の誘電泳動が作用したためである。粒子をウェルに捕捉した電極(電極 5,9)と捕捉していない電極(電極 1)を用いて酸素還元電流を計測した(Fig.2)。酵素修飾粒子を捕捉したウェル電極を用いると酸素還元反応に起因する大きな電流応答が観測された。一方、粒子を捕捉していないウェル電極を用いると還元電流はほとんど観測されなかった。これは捕捉された OLC が電極として機能し、高い酸素反応性を示すためであると考えられる。OLC に乳酸酸化酵素(LOx)を修飾した場合、ウェルへの選択的捕捉と酸素還元電流の増加が観測された。現在、OLC を用いて酵素を固定化した電極上での酵素反応の応答の評価を進めている。

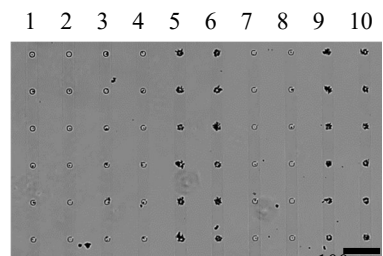


Figure 1. 誘電泳動によりウェル電極に捕捉した酵素修飾 OLC

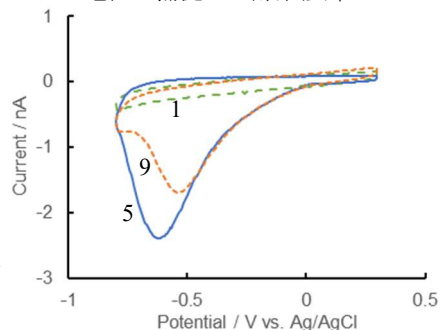


Figure 2. 酸素還元応答. 1) OLCなし, 5) GOx 修飾 OLC 固定化, 9) LOx 修飾 OLC 固定化. 掃引速度: 50 mV s^{-1}

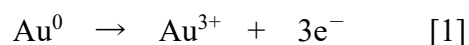
P03* 細胞表面に吸着した金属種の電気化学測定に関する基礎検討

(¹ 阪府大工, ² 阪公大院工) ○藤村颯人¹, 中尾彰宏², 中村祥吾²,
平井暖人¹, 山本陽二郎², 定永靖宗², 椎木弘²

【緒言】近年、貴金属イオンを還元するシュワネラ菌や、貴金属イオンを回収するバイオソープションに利用される酵母など、微生物を利用して環境から貴金属を回収する技術に関する報告が多くある[1,2]。本研究では、これらの微生物細胞表面に吸着した貴金属イオンや貴金属ナノ粒子の定性、定量の可能性について電気化学をもちいて検討した。

【実験】塩化金酸を含む 0.10 M 塩酸中、グラッシーカーボン (GC) 電極, 対極に Pt コイル, 参照極に Ag|AgCl (3.0 M KCl) を用い, サイクリックボルタンメトリ (CV) を行った。

【結果と考察】塩化金溶液の CV を Fig.1 に示す。+0.8 V (vs. Ag|AgCl) からアノード方向に電位掃引した際, 電流応答は観察されなかったが, カソード方向に掃引すると+0.4 V 付近に大きな電流応答が観察された。2 周目では, +0.9 V 付近に大きな酸化電流が現れ, 5 周迄周回を重ねるごとに増大した。10 周以降, +1.1 V に新たな電流応答が現れた。電極表面を電子顕微鏡 (SEM) で観察したところ, 金粒子の生成が認められた。このことから, これらの酸化電流は,



で表される 2 つの異なる電極反応に基づくもので, ひとつは電極上に析出した Au の酸化反応, もうひとつは電極上に析出した Au ナノ粒子表面での酸化反応によるものと推察された。また, 2~20 周回の間, +0.4 V の還元電流の大きさ, ピーク電位には変化が見られなかった。このような化学種に基づいた電極応答の違いについて詳細を調べた。

[1] K. Ishiki, H. Shiigi, *Anal. Chem.*, **91**, 14401-14406 (2019).

[2] N. Saitoh, R. Fujimori, M. Nakatani, D. Yoshihara, T. Nomura, Y. Konishi, *Hydrometallurgy*, **181**, 29-34 (2018).

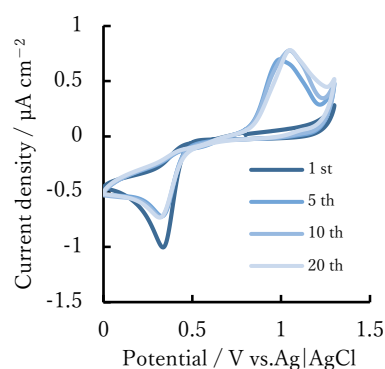


Fig. 1 CVs in an aurate solution.

P04 金属ナノワイヤを組み込んだビオロゲンペンダント高分子ハイドロゲルの酸化還元挙動

おだ あすか さがら たかまさ
(長崎大院工) ○小田 明日香・相樂 隆正

【緒言】 外部刺激によって急速可逆的に伸縮するハイドロゲルの創製は、水中でマクロな運動をするソフト材料開発に重要である[1]。我々はこれまでにビオロゲンをペンダントした poly-L-Lys をグルタルアルデヒド(GA)で架橋したハイドロゲル PLLV-GA-gel を合成し、ジチオナイト還元によって、100 秒の間に体積が 90%以上収縮する高速還元収縮を達成した[2]。しかし再膨張の速度は遅く、また電極からの電子授受では十分な伸縮が起こらないことが課題として残っている。ミリメートルサイズのゲル全体を酸化還元させて収縮・再膨張させるためには、ゲル中の見かけの電子の拡散より圧倒的に速い電子伝搬が求められる。しかし、ゲル化前から導電体として金ナノ粒子、CNT を混合するだけでは、効果は限定的であった[3]。本研究では、ゲル中で電子伝達の役割をし、伸縮に耐えることのできる金属ナノワイヤ(NW)をゲル中に混在させ、電極との電子授受によるゲルの酸化還元による伸縮を速めることを目的とした。

【実験】 Ag(I)を NaCl とポリ(ビニルピロリドン)の共存下 180°C のエチレングリコール中で還元し、得られた銀白色懸濁液から、遠心沈降する成分を精製・乾燥し、銀色を呈する Ag-NW を得た(Ag ベースの収率 19%)。PLLV を Ag-NW 共存下で GA 架橋した。得られたゲルを Au 多結晶電極(表面積 0.0201 cm²)とセル内面の間に挟み、リン酸緩衝溶液(pH = 7.0)中で、Ag/AgCl sat'd KCl 参照極を用いて電気化学測定を行った。また水中浮遊ゲルの還元にはジチオナイト、再還元には酸素飽和水を用いた。

【結果】 図 1-a に SEM 像に示した Ag-NW を、ゲル内全体にジャングルジム構造を形成するのに必要な量の 1/10 を組み込んだサンプルは、図 1-b の CV を与えた。-0.395 V で得た Electro-reflectance(ER)スペクトル(図 1-c)はビオロゲンの酸化還元応答であり、還元体の 94%がダイマーであった。還元応答が起こらない-0.2 V で得た ER スペクトル(図 1-d)は、Ag-NW の充放電による表面プラズモン共鳴の変化を与えた。また、CV には Ag の酸化還元が出現した。Ag-NW の導入により、反応電荷量は 2 倍に増大した。

ガルバニ置換により別の金属に代えた系の創製やペンダント率依存性についてポスターに示す予定である。

【参考文献】 [1] Y. Dong, A. N. Ramey-Ward, K. Salaita, *Adv. Mater.*, **2021**, *33*, 2006600. [2] B. Wang, H. Tahara, T. Sagara, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, *10*, 36415. [3] B. Wang, H. Tahara, T. Sagara, *Sen. Actuator B*, **2021**, *331*, 129359: 1-13.

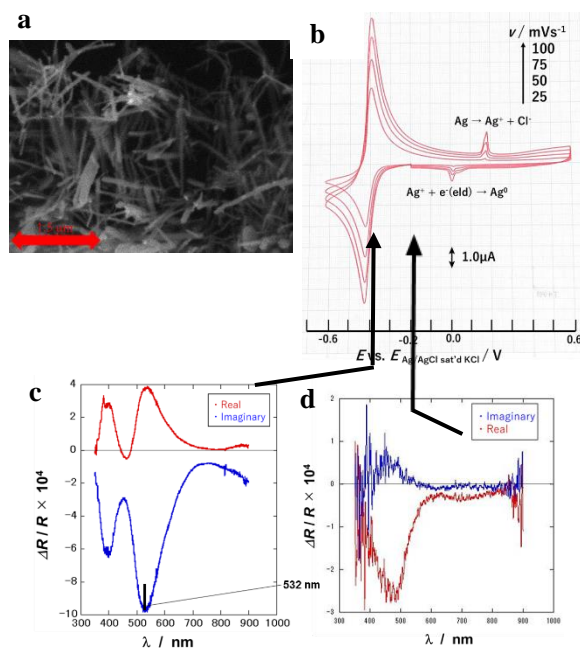


図 1. a: Ag-NW の SEM 像, b-d: 50 mM リン酸緩衝溶液中のビオロゲンペンダント率 65% の Ag-NW 入り PLLV-GA-gel の電気化学測定及び ER スペクトル測定の結果

P05 Two-Dimensional Ru-based Metal-Organic Framework Containing Mixed Valence State with Selective Gas Sorption

(¹Tokyo Tech.) ◦ わん ちょう ばべる ゆーそふ ひろよし オーツ Wang Zhang¹ · Pavel M. Usov¹ · Hiroyoshi Ohtsu¹ · まさき かわの Masaki Kawano¹

Introduction The discovery of Creutz-Taube (C-T) ion, $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II}}(\mu\text{-pz})\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$ (pz = pyrazine), marked the advent of molecular mixed-valent compounds, unveiling insights into electron transfer. The unique properties of the C-T ion present an interesting possibility of employing pyridyl ligands to construct multidimensional polymeric materials that facilitate electron delocalization, thus creating charge conduction pathways. Therefore, in the present study, the formation of Ru-MOFs based on bidentate pyridyl ligands was explored. These findings provide a compelling case for the viability of mixed-valent Ru-MOFs as electronically conductive materials.

Experiment A solvent-free reaction between Ru precursors ($[\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2]$ or $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_6]^{2+}$ complex) and nitrogen-based ligands provided insoluble crystalline materials. The presence of mixed valency was tested by solid-state cyclic voltammetry (CV). A three-electrode system was constructed using Pt as a counter electrode, Ag/Ag^+ as a reference electrode and a glassy carbon working electrode which was coated by Ru-MOF.

Result and Discussion Two Ru-based MOFs were prepared (Rupz, Rubipy), using pyrazine and 4,4'-bipyridine ligands, respectively. The frameworks had 2D layered structures. The electrochemical properties of the two materials were tested using solid-state CV. The cyclic voltammograms of Rupz in obtained acetonitrile-based electrolyte displayed three oxidation peaks at 0.64, 0.74 and 1.16 V versus Fc/Fc^+ (Figure 1a). The first two processes were assigned to the sequential oxidation steps, $\text{Ru}^{\text{II, II}}/\text{Ru}^{\text{II, III}}$ and then $\text{Ru}^{\text{II, III}}/\text{Ru}^{\text{III, III}}$ with a mixed valence state existing in between. The last peak was tentatively assigned to the formation of higher oxidation states of Ru, such as Ru^{IV} . In a similar fashion, Rubipy also exhibited three oxidation peaks at 0.32, 0.39, and 0.99 V versus Fc/Fc^+ (Figure 1b) with a similar assignment. These results reveal the existence of mixed valence states in Ru-MOFs, which could be further explored for their conductive properties.

1) C. Creutz, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* 1969, 91, 3988.

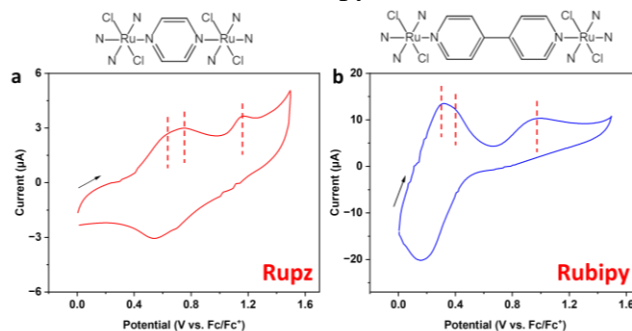


Figure 1. Cyclic voltammograms of Rupz (a) and Rubipy (b) measured in TBA PF₆/CH₃CN with a scan rate of 100 mV/s.

P06 対極パラジウムの電解溶出を利用した アミノ化カーボン電極の表面修飾法

(¹埼玉工大院工・²埼玉工大工) ○Haochen Guan¹・^{まつらひろあき}松浦宏昭^{1,2}

【緒言】カーボン電極に貴金属粒子を修飾した電極材料の研究が多い中、我々はカーボン電極表面に貴金属微粒子を形成させるための簡便な方法論の研究を進めている。本研究では、1級アミンを電解導入したアミノ化カーボン電極（AmGC 電極）の表面にパラジウム微粒子を修飾するにあたり、3電極式電解セルの対極（陽極）に使用したパラジウム線からの電解溶出、およびその AmGC 電極（陰極）表面への電析過程を組み合わせた新たな表面修飾法について検討した。加えて作製した電極の電気化学特性について把握することを目的とした。

【実験】直径 3 mm のグラッシーカーボン（GC）電極表面を 1 μm および 0.05 μm の研磨剤で順次研磨して表面を清浄化した。電極修飾の第 1 ステップである GC 電極の表面に 1 級アミンを電解導入する操作（AmGC 電極の作製）では、0.1 M カルバミン酸アンモニウム水溶液中に GC 電極を浸し、+1.1 V (vs. Ag/AgCl) の定電位電解の処理を 1 時間施した。次に、パラジウム粒子を電析させる第 2 ステップの操作では、電解液として 0.1 M リン酸水素二カリウム水溶液を用いて、対極にパラジウム線を用いた 3 電極式電解セルにて、種々の条件で定電位電解を行った。即ち、対極から溶出したパラジウムが AmGC 電極の表面で電析する現象を利用して、パラジウムを電析させた AmGC 電極（Pd-AmGC 電極）を作製した。作製した Pd-AmGC 電極は、サイクリックボルタンメトリーにより電気化学応答を観察した。

【結果】図 1 は、0.1 M リン酸水素二カリウム水溶液中（pH 9.0）において、未処理 GC 電極と Pd-AmGC 電極のサイクリックボルタモグラム（CV）を比較したものである。なお、Pd-AmGC 電極を作製する第 2 ステップでは、 -0.8 V (vs. Ag/AgCl) で 24 時間の定電位電解を行う実験条件とした。未処理 GC 電極と比較した場合、Pd-AmGC 電極の CV では、酸素還元波が貴側に大きくシフトし、 -0.25 V (vs. Ag/AgCl) 付近にピークをもつ還元波として観察された。また、 -1.0 V (vs. Ag/AgCl) 付近から立ち上がる水素発生波に相当する応答が大きく観察された。これら特性は、パラジウム線を作用電極として CV を測定した場合の応答に近づいていたことから、電析したパラジウムが電極活性を発現していると示唆された。

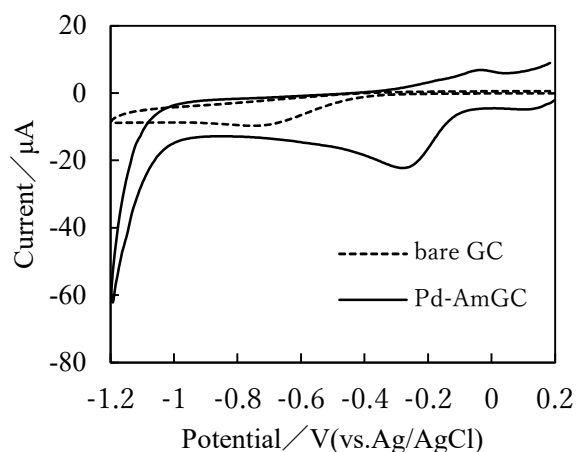


図1. 電極修飾前後でのCV結果の比較。

P07 シミュレーションに基づく脂質二分子膜を介したイオン透過電流と充電電流の分離

(京大院農) きたずみ ゆうき 　 そ わ け い せい 　 し ら い 　 お さ む
北隅 優希・宋和 慶盛・白井 理

【緒言】生体膜は脂質二分子膜を主要な構成要素とし、生体内で内外の水溶液を隔てる役割を持つ。疎水性である脂質二分子膜は親水性のイオンに対して透過障壁として働くが、疎水性イオンは膜を透過しやすい。低濃度の疎水性イオンが共存する場合、ピークを持つボルタモグラムが記録される¹。これを説明するために各イオンの電気化学ポテンシャルとポアソン式から膜透過を評価するモデルを構築した。

【モデル】水相 1|膜|水相 2 の 1 次元の 3 相系を考え、膜と水相の厚みをそれぞれ 5 nm、1 mm に、比誘電率をそれぞれ 78、2 にした。各イオンの電気化学ポテンシャルを考え、膜相と水相での標準化学ポテンシャルの差を、標準イオン移動電位($\Delta_0^W \phi^\circ$)で表現した。系中には親水性カチオン($\Delta_0^W \phi^\circ = 0.5$ V)と親水性および疎水性の 2 種のアニオン (それぞれ($\Delta_0^W \phi^\circ = -0.4$ および 0.3 V)) の存在を仮定した。系全体ではネルンストプランク式が成り立つものとして、ポアソン式に基づいて各イオンの濃度から電荷密度を計算した。膜内外の拡散係数はすべてのイオンについて $1 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ と仮定した。水相の両端における組成は一定であるものと仮定し、水 1 の端を電位の基準に、水相 2 の端の電位を -200 mV から 200 mV の間で 200 mV s^{-1} で繰り返し掃引してボルタモグラムを計算した。

【結果】水相を 100 mmol dm^{-3} の親水性塩溶液とし、少量の疎水性塩を添加した場合について計算を行った。計算されたボルタモグラムと静電エネルギーから予測された充電電流を図 1 に示す。疎水性アニオンの添加は親水性イオンの移動を促進し電流を増大させた。疎水性アニオンは膜に濃縮し、膜内濃度は $E=0 \text{ V}$ で最大となった。親水性塩のみの場合、キャパシタンスは電位に依存せず、疎水性塩が共存する場合 $E=0 \text{ V}$ で極大を示した。しかしながら、キャパシタンスの極大値は疎水性イオンの濃度に強く依存し、ピークを持つボルタモグラムは再現できなかった。実験結果を再現するためには、イオンの吸脱着をモデルに導入する必要がある。

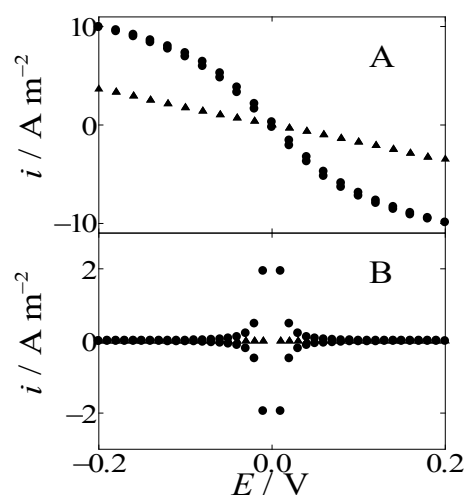


図 1 (A)計算されたボルタモグラムおよび(B)推定された充電電流、疎水性塩の濃度(▲) 0、(●) 0.1 mmol dm^{-3} 、掃引速度は 100 mV s^{-1} 。

文献 1. Naruse, T., *et al. Anal. Sci.* **38**, 683-688 (2022).

P08 新規の α -Keggin 型 イソポリタングステート錯体の合成

(¹神戸大院理・²神戸大院海事科学・³神戸大院イノベ)
 ○齋藤真輝¹・堀田弘樹²・大塚利行¹・松本健嗣³・枝和男¹

【緒言】 Keggin 型イソポリタングステン酸 $[\text{H}_n\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{(8-n)-}$ ($n=1\sim 4$) は、球状の酸化物骨格の中心にプロトンが入ったポリタングステン酸(POT)である(図1)。これらの錯体は構造的特徴や、骨格内部のプロトンが持つ特異な性質によって注目されており、その還元体は白金に相当する水素酸化触媒となることも見出されている¹。

これまでに $[\text{H}_n\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{(8-n)-}$ ($n=1,2,3$)についてはその存在が確認されているが、プロトンが4つ入った $[\text{H}_4\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ 錯体の存在は、Calvin らの NMR による研究²から疑問が持たれていた。しかし、最近の我々の研究室での第一原理計算により、 $[\text{H}_3\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$ の外表面にある酸素にプロトンを付加すると、外表面のプロトンが、室温付近でも自発的に骨格内部へと移動し内部プロトンへと転換して $[\text{H}_4\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ が生成する可能性が見出された³。本研究では、 $[\text{H}_4\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ 錯体の存在を確かめるため、その調製法を検討し、電気化学的手法を用いて調査した。

【実験】 $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ に20倍等量の酸(HClO_4 , $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$)などを用いてプロトンを付加し、大気下に取り出して乾燥させることで $[\text{H}_4\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ 塩の調製を試みた。 $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{2-}$ には市販のメタタングステン酸ナトリウム水和物 $\text{Na}_6[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ を用い、目的物を有機溶媒(CH_3CN)に可溶性塩として取り出す場合は、沈殿剤として臭化テトラブチルアンモニウム Bu_4NBr などを用いた。得られた試料はサイクリックボルタモグラム(CV)、単結晶 X 線回折などにより調べた。

【結果と考察】 得られたプロトン付加試料を、 CH_3CN に溶かして CV を測定したところ、不明瞭な CV 曲線を示した。しかし、約1等量の Bu_4NOH メタノール溶液を添加し、錯体表面に付加した余分なプロトンを、中和により取り除いたところ、図2に示すように3つの1電子波を示した(0.1 V 付近の波はフェロセンの Fc/Fc^+ の酸化還元波)。この CV 波は-4 の電荷をもつ α -Keggin 型 POT に特有で⁴、 $[\text{H}_4\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ の存在を示すものであった。

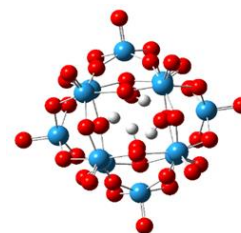


図1. $[\text{H}_4\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ の構造

● : W, ● : O, ● : H

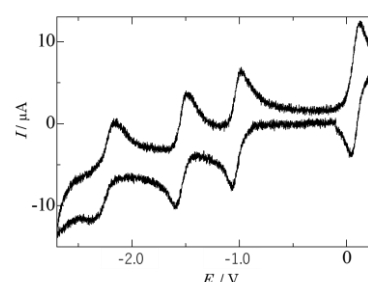


図2. $[(\text{Bu}_4\text{N})_4][\text{H}_4\text{W}_{12}\text{O}_{40}]$ の CV

1. J.B.Christian and M.S. Whittingham, *J. solid state Chem.*, **181**, 1782-1791 (2008).
2. C.R. Sprangers and J.K. Marmon, *Inorg. Chem.*, **45**, 9628-9630 (2006).
3. K. Eda et al., *Inorg. Chem.*, **60**, 15336-15342 (2021).
4. K. Eda and T. Osakai, *Inorg. Chem.*, **54**, 2793-2801 (2015).

P09 DFT prediction of reduction potentials

(¹長崎大学) ○Bun CHAN¹

【緒言】 The determination of reduction potential is a key purpose of electrochemistry. Experimental measurement is sometimes difficult, for example, in cases where the reduction is not reversible. Computational quantum chemistry provides an alternative means to fill this gap. Nonetheless, accurate calculation of reduction potential is often not trivial. In a recent study, it has been found that low-cost “XTB” methods estimate reduction potentials with an accuracy that approaches theoretically more rigorous DTF methods, though the accuracies for both are yet to be quantitative. This observation is both encouraging and perplexing, the latter because XTB is generally notably less accurate than DFT. To further improve the computational prediction, it is critical to understand the source of errors that lead to the curious observation. In this study, we attempt to quantify the components that contribute to the errors, identify the weak links, and guide further developments.

【実験】 A reduction potential can be considered a combination of gas-phase electron attachment, which corresponds to the electron affinity (EA), and the solvation effect on the gas-phase process. We examine how well low-cost computational chemistry methods estimate the gas-phase EA. Additional errors in the solution-phase reduction potential can then be attributed to the error in the estimation of solvation effect. In the first instance, we use the G2/97 data set of molecules to examine the accuracy in calculating EA (or, equivalently, ionization energy, IE). The reference data has an uncertainty of just 2 kJ mol⁻¹ (~0.02 eV). The methods that we have investigated at this stage include DH-DFT methods. The top-performing DH-DFT is then used as a secondary reference method to obtain a larger collection of reliable IE/EA data using the ROP313 data set of molecules that are more relevant to electrochemistry, which is used as the main benchmark for the low-cost methods including DFT, XTB, and semi-empirical methods.

【結果】 We have examined four DH-DFT methods that have previously been assessed to be reasonable for a wide range of molecular systems and properties. The methods are PWPB95-D3BJ, DSD-BLYP, DSD-PBEB95, and DSD-PBEP86. For the calculation of IE, the errors for all four methods are ~10 kJ mol⁻¹ (~0.1 eV), whereas for EA, most methods have an error of ~6 kJ mol⁻¹ (~0.06 eV). Overall, the DSD-BLYP method performs slightly better than the others. We are in the process of applying it to the ROP313 set in our continual study.

Table 1. Error for G2/97 IE and EA

method	IE	EA
PWPB95-D3BJ	12.6	5.9
DSD-BLYP	10.1	5.5
DSD-PBEB95	13.3	9.5
DSD-PBEP86	10.6	5.8

P10 電気化学発光によるエマルション分散状態の推定 —単分散系と多分散系に分けた解析法の提案—

(京工繊大院工芸科学) ○柴田大成^{しばたたいせい}・鈴木真由子^{すずきまゆこ}・外間進悟^{そとましんご}・吉田裕美^{よしだゆみ}・前田耕治^{まえだこうじ}

【緒言】エマルションとは混和しない複数の液体が乳化剤の作用で混和し、一方が他方に液滴として分散した状態の溶液である。エマルションの分散性を表わす指標として粒子径分布があり、その測定に動的光散乱法 (DLS) が主に用いられる。しかし、DLS は装置の性質上、時間分解能が低く、粒子径分布が秒単位で変化するエマルションの測定には使えないといった課題があった。そこで、代替手法として電気化学発光 (ECL) による粒子径分布の評価を検討した。発光試薬である lucigenin は異なる二つの発光種を有し、主として短波長の発光は油滴内で、長波長は油滴界面で生じる。両者の関係を分析することで、粒子径分布に関わる情報が得られる¹⁾。これまでは、10,000 nm を境にした分布の多寡を評価するだけだった。本研究では、単一の分散ピークをもつエマルションでも、複数の分散ピークをもつエマルションでも、ECL スペクトル比と直線関係をもつ DLS パラメータを提案した。

【実験】油相には 1-butanol、乳化剤には Tween 80 を用いた。水相には支持電解質として 0.1 mol dm^{-3} NaCl を、発光試薬として $3.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ lucigenin を用いた。エマルションは三元相図を元に調製した²⁾。ECL 測定では、作用電極に ITO ガラス電極、参照電極に Ag/AgCl 電極、対極に Pt 網を用いた。溶液を酸素飽和状態にした後、lucigenin の還元電位である -0.35 V を印加した 1 秒後、酸素の還元電位 -0.90 V を印加し、ECL を測定した。DLS 測定には大塚電子製の ELSZ-1000ZS を用いた。

【結果】DLS により単一の分散ピークが確認された溶液組成において ECL と DLS の関係性を検討した。界面由来の発光成分を定量化するため、粒子径 $r \text{ nm}$ が小さい程大きくなるような重み付け $(\log r^2)^{-1}$ を各散乱強度に乗じて積分した値と ECL スペクトルから算出した長波長の発光強度比には Fig. 1 のように相関関係が確認された。加えて、単一分散系においては、重み付けを行なった散乱強度は DLS より求められる平均粒子径

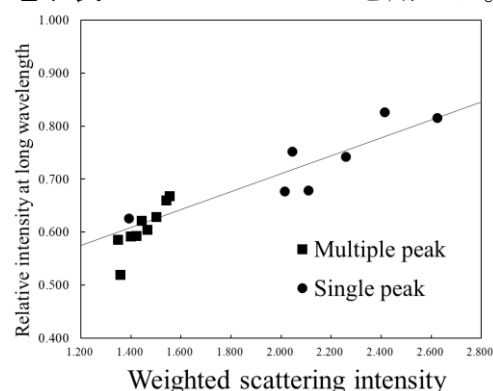


Fig. 1 Relationship between ECL intensity ratio and weighted scattering intensity calculated by DLS

とも相関関係が確認された。この新しい DLS パラメータは複数の分布をもつ系でも ECL スペクトル比と相関があった。すなわち、ECL スペクトル比は、単一分散系でも複数分散系でも相対的な粒径変化を予測するのに利用できる。さらに、他の有機溶媒を用いたエマルション系においても、同様の相関関係が成立し、lucigenin を用いた ECL の有用性が示された。

1) 鈴木真由子, 植田巧, 廣瀬健人, 吉田裕美, 前田耕治, 分析化学, 70, 541-550 (2021).

2) M. Y. Gu, Z. W. Wang, H. X. Yu, J. Disper. Sci. Technol., Vol. 27, No. 7, pp. 949-954 (2006).

P12 カーボンフリープロセスによる水分解用 CuBi_2O_4 光カソードの開発

(¹宮崎大院工・²宮崎大 TT) ○脇島^{わかしま} 海晴^{かいせい}¹・東^{ひがし} 智弘^{ともひろ}²・吉野^{よしの} 賢二^{けんじ}¹

【緒言】持続可能な社会を実現するための戦略として、光電気化学 (PEC) 水分解が検討されており、水を高効率に分解する光電極材料の開発が望まれている^[1]。 CuBi_2O_4 は、1.5~1.8 eV のバンドギャップを持ち、1.0 V vs. 可逆水素電極 (RHE) 近辺に水素生成反応 (HER) の開始電位を示すことから、光電極材料として有望視されている^[2]。

CuBi_2O_4 光カソードは、非水系の有機溶媒をベースにした前駆体溶液の熱分解を用いて作製されており^[3]、前駆体の熱分解で生じた CO_2 による環境への影響が懸念される。そこで本研究では、カーボンフリーな光電極作製プロセスを実現するため、硝酸塩水溶液をベースにする前駆体溶液を用いた新規 CuBi_2O_4 作製法の確立を目的とする。前駆体水溶液のスプレー熱分解によって CuBi_2O_4 薄膜を透明導電基板上に成膜し、得られた薄膜の構造や PEC 特性を精査した結果を報告する。

【実験】400 °C に保持したホットプレート上に F ドープ酸化スズ (FTO) 基板を設置し、前駆体水溶液[0.05 M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ + 0.10 M $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$]を FTO 基板上にスプレー噴霧した。次いで、電気マッフル炉内で1時間のポストアニール処理 (500 ~ 700 °C) を施した。 CuBi_2O_4 光電極, Ag/AgCl/sat'd KCl 参照極, および Pt 対極を 0.5 M リン酸カリウム緩衝液 (K-phosphate, pH = 7.0) に浸漬し、疑似太陽光 (AM 1.5G, 100 mW cm^{-2}) の照射下における三電極式の PEC 測定をおこなった。

【結果】図 1 に、犠牲剤 (0.1 M H_2O_2) を 0.5 M K-phosphate 水溶液に加えたときの光電流-電位 (J - E) 曲線を示す。 CuBi_2O_4 光カソードが生成する光電流値は、ポストアニール処理によって約 2 倍に向上した。500 °C または 600 °C でポストアニール処理を施した試料は、0.6 V vs. RHE で -1.0 mA cm^{-2} の光電流を生成した。一方で、アニールの処理温度を 700 °C にすると、 CuBi_2O_4 光カソードが生成する光電流値は大幅に減少した。アニール処理温度の増加による CuBi_2O_4 膜質の向上と FTO の抵抗率増加が、PEC 特性を制限していることを示唆する。

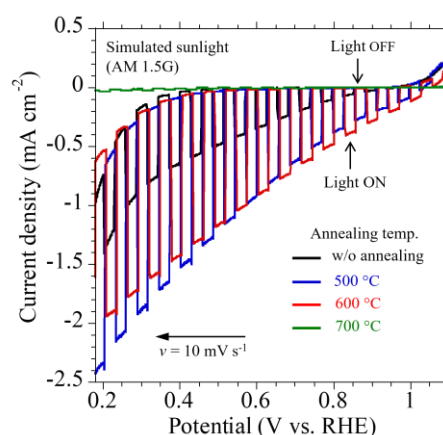


図 1 0.1 M H_2O_2 + 0.5 M K-phosphate 水溶液中 (pH = 7.0) で取得した CuBi_2O_4 光カソードの J - E 曲線。

参考文献

- [1] K. Takanabe, *ACS Catal.*, **2017**, 7, 8006-8022.
- [2] C. G.O. Bruziquesi, *et al.*, *Int. J. Hydrog. Energy*, **2023**, 48, 3456-3465.
- [3] F. Wang *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, **2017**, 5, 12838-12847.

P13* 親水性カチオンの濃度勾配による 蛍光性アニオンのベシクル内濃縮

(¹京工織大工芸科学・²京工織大院工芸科学・³東京薬大院薬)
なかばやしこうへい やまざきつよし やないひかる そとましんご まえだこうじ よしたゆみ
 ○中林航平¹・山崎毅²・矢内光³・外間進悟²・前田耕治²・吉田裕美²

【緒言】電荷を有するイオン性分子が脂質二分子膜を透過するとき、膜内あるいは水相の電気的中性を保つため反対電荷のイオンが移動する (イオン対分配モデル). 当研究グループは、同モデルからアニオンの濃度勾配によってカチオン性分子がベシクル内部に濃縮することを予測し、それを実験的に証明した[1]. 本研究では、正負を逆にした場合、すなわちカチオンの濃度勾配によってアニオンがベシクル内部に濃縮するかどうかを検証した.

【実験】中性リン脂質である 1,2-dioleoyl-sn-glycero-3-phosphocholine と cholesterol からなる giant unilamellar vesicle (GUV) を静置水和法により作成した. GUV 内外の水相には、浸透圧を調製するため高濃度のスクロースまたはグルコースを添加した. GUV の外部水相にアニオン性蛍光分子である BODIPY-Tf₂C²⁻ (Fig. 1) [2]のナトリウム塩を添加した後、各種カチオンの塩化物塩を GUV の外部水相に添加し、GUV 内外の BODIPY-Tf₂C²⁻ の蛍光強度を共焦点レーザー顕微鏡によって測定した.

【結果】GUV の外部水相に BODIPY-Tf₂C²⁻ 水溶液を 5.0 μM になるように添加し、その後 NaCl 水溶液を 1 mM になるように添加したときの蛍光画像および GUV 内外の蛍光強度の比を Fig. 2 に示す. BODIPY-Tf₂C²⁻ のみを添加した場合、GUV 内部水相の蛍光強度は外部水相の蛍光強度以下であったが、Na⁺ を添加すると BODIPY-Tf₂C²⁻ が GUV 内部に最大で 4 倍程度濃縮された. また、Na⁺ 濃度が高いほど BODIPY-Tf₂C²⁻ の濃縮量は大きくなった. したがって、BODIPY-Tf₂C²⁻ の GUV 内部への濃縮は、反対電荷を有する Na⁺ の濃度勾配に起因すると考えられる. ポスターでは、他のカチオン性分子として K⁺ や第四級アンモニウムイオンを添加したときの蛍光性アニオンの GUV 内部への濃縮についても示す.

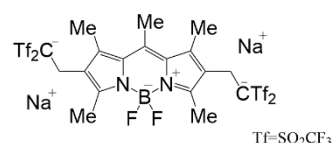


Fig. 1. BODIPY-Tf₂C²⁻ の構造式

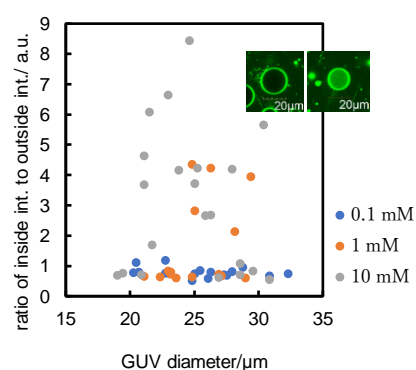


Fig. 2. NaCl 添加前後の BODIPY-Tf₂C²⁻ の蛍光画像および NaCl 添加 30 分後の濃縮比

[1] N. Ishida et al. *Langmuir*, **38**(46), 14208-14216, 2022

[2] H. Yanai et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **60**(10), 5168-5172, 2021

P14 カフェイン酸の光異性化による抗酸化活性の変化

(¹神戸大院海事・²神戸大院イノベ・³神戸大院理) ○北川 維人¹
 菅野 宙依¹・松本 健嗣²・辻野 義雄²・大塚 利行³・堀田 弘樹^{1,2}

【緒言】ポリフェノールの1種であるカフェイン酸 (Caf) は、抗酸化剤として知られている。昨年の討論会では、Cafに紫外線 (UV) を当てると *cis* 体へ異性化を起こすという知見をもとに、UV 照射時のサイクリックボルタモグラム (CV) の変化や、クーロメトリーの結果から *cis*-Caf は *trans*-Caf に比べ高い抗酸化活性が期待されることを述べた。今回は、CV の波長依存性、抗酸化活性の評価を行った。

【実験】Caf の波長依存性測定は、クエン酸緩衝液 (pH 6.0) を含む 0.25 mM の Caf 溶液 (水/MeOH: 50/50 v/v) 2 mL をセルに入れ、モノクロメーターにより分光した光を照射して行った。光量は $8(\pm 0.3)$ mW に調整した。また、抗酸化活性の測定では光ラジカル重合開始剤を用い、メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル、水、MeOH を 50 : 45 : 5 (重量比) にしたものに、0.25 mmol/kg となるように Caf などを入れ、UV 照射に伴う粘度の変化を測定した。

【結果】CV の波長依存性を図 1 に示す。時間がたつにつれて酸化ピーク電位が正にシフトしていくことがわかった。この電位変化の原因は、初期は Caf の異性化によるものであり、その後は電極表面への膜形成による電子移動速度の低下によるものと推察される。電位の変化は、Caf の吸光係数が大きい 330 nm では速く起き、吸光係数の小さい 250 nm ではゆっくりと起きた。また、異性化に伴い電流値が大きくなることが観察され、330 nm ではより大きな電流値が得られた。

光ラジカル重合の阻害活性実験では Caf と、Caf の側鎖が単結合で光異性化を起こさないジヒドロカフェイン酸 (H-Caf) について評価した (図 2)。抗酸化活性をもつ物質はラジカル重合を阻害し、ポリマー生成に伴う粘度の上昇を遅らせることが観察された。特に Caf おいてその効果は著しく、ブランクの 3 倍以上の時間を要した。このことから、Caf の紫外線照射による異性化は、抗酸化活性を増大させることを示唆している。

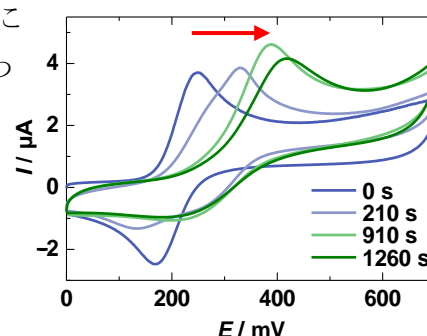


図 1. 330 nm 照射時サイクリックボルタモグラムの時間変化。掃引速度 20 mV s^{-1} 。WE: PFC。

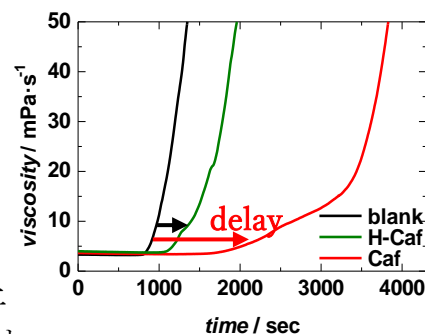


図 2. 光ラジカル重合開始剤による Caf の抗酸化活性評価

P15 液液界面におけるカチオン性薬剤とビス MPA デンドリマーのイオン会合挙動の分光電気化学解析

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

【緒言】 デンドリマーは規則的な繰り返し構造を持つ多分岐高分子であり、ゲスト分子と多様な相互作用を生じるため、保護剤や薬剤キャリアとしてドラッグデリバリーシステムへの応用が期待されている。一方、これまで主に研究されてきたポリアミドアミン(PAMAM)デンドリマーは、三級アミンのプロトン付加によって内部空孔が正に帯電するため、カチオン種の包接には課題があった[1]。本研究では、中性の内部空孔を有するビス MPA デンドリマーを用い、液液界面における分光電気化学解析からカチオン性薬剤との会合挙動および界面反応機構を研究した。

【実験】 カルボキシ末端のビス MPA デンドリマー (bis-MPA-COOH) を水相に溶解し、カチオン性の蛍光色素である Ru(II) トリスビピリジン錯体 (Ru(bpy)₃²⁺)、抗がん剤のダウノルビシン (DNR)、ドキシソルビシン (DOX) およびミトキサントロン (MTX) との相互作用を評価した。水相と 1,2-ジクロロエタン (DCE) 相のガルバニ電位差は四電極式ポテンショスタットで制御し、電位変調蛍光 (PMF) 分光法[2]で反応機構を解析した。PMF 測定では cw レーザーを全内部反射条件で界面に入射し、交流電位変調に依存して変化する蛍光強度を複素解析した。

【結果】 bis-MPA-COOH は水 | DCE 界面で吸着性を示し、PMF 測定から Ru(bpy)₃²⁺ のイオン移動応答がデンドリマー共存下で正電位側にシフトすることを確認した。一方、カルボキシ末端 PAMAM デンドリマーでは明瞭な変化が確認されなかったことから、bis-MPA-COOH がカチオン種を疎水的な内部空孔に包接することが示唆された。また、HDNR⁺ では、第 4 世代 (G4) bis-MPA-COOH 共存下でイオン移動電位の大幅な正電位シフト (0.14 V@pH 7.4) が観測された (Fig.1)。イオン移動電位のシフト量はデンドリマーの世代や pH で変化する帯電状態に依存して変化した。これらの結果は、bis-MPA-COOH を利用することでカチオン性薬剤の相間分配特性を調整できることを示しており、pH 応答性薬剤キャリアとしての有用性が確認された。発表では各薬剤とデンドリマーの会合特性および界面反応機構について比較検討した結果を報告する。

[1] Takami, T.; Kanai, S.; Nishiyama, Y.; Lee, H. J.; Nagatani, H. *ChemElectroChem* **2022**, *9*, e202200359.

[2] Nagatani, H.; Sagara, T. *Anal. Sci.*, **2007**, *23*, 1041.

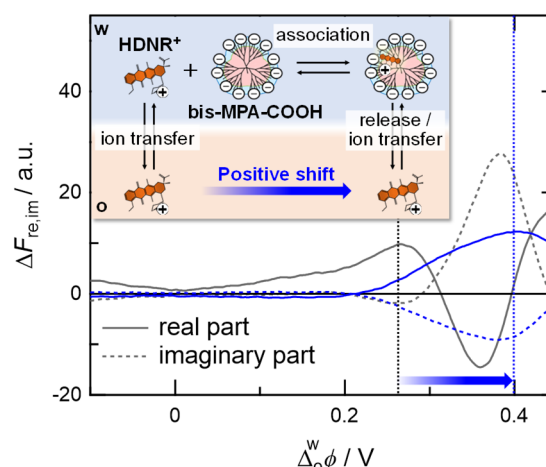


Fig.1 PMF responses for HDNR⁺ at the water|DCE interface in the presence (blue) and absence (black) of equimolar bis-MPA-COOH (pH 7.4).

P16 光電気化学セルの長寿命化に向けた酸素生成用 Ni-Fe 系電極触媒の開発

(¹ 宮崎大工, ² 宮崎大院工, ³ 宮崎大 TT)

○吉山巧一¹・脇島海晴²・東智弘³・吉野賢二¹

【緒言】 半導体光電極を用いた光電気化学 (PEC) 水分解反応によるソーラー水素製造の検討が進められている^[1]。PEC 水分解では酸素生成反応 (OER) が律速して反応効率を制限するため^[2]、半導体光電極の光吸収過程を阻害せずに、低い過電圧で OER を駆動できる助触媒が求められている。

本研究の目的は、光電極の OER 効率を最大化する超薄膜型の助触媒を開発することである。透明導電基板上に OER 用 NiFeO_x 電極触媒薄膜を作製し、NiFeO_x の担持量や表面被覆率と OER 特性との関係を定量的に解析した結果を報告する。

【実験】 *n*-ヘキサン溶媒に Ni(II)-2-エチルヘキサン酸と Fe(III)-2-エチルヘキサン酸を溶解させた NiFeO_x 前駆体溶液を調製した^[2,3]。FTO 基板表面に、drop-cast 法^[2]または spin-coat 法^[3]を用いて前駆体溶液を塗布し、次いで、大気中 413 K で 1 時間加熱した。試料のキャラクタリゼーションには、UV-vis 透過吸収スペクトル測定、走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察、エネルギー分散型 X 線分光を用いた。インジウムはんだを用いて FTO 部位にリード線を取り付け、NiFeO_x 電極触媒として用いた。NiFeO_x 電極触媒を作用極、Ag/AgCl/飽和 KCl を参照極、コイル状 Pt 線を対極にそれぞれ用い、Ar ガス雰囲気下で三電極式の電気化学測定をおこなった。1.0 M KOH 水溶液 (pH = 14) を電解液に用い、電極電位は対可逆水素電極 (vs. RHE) に変換した。

【結果】 FTO 基板上に異なる担持量 (x) で作製した NiFeO_x 電極触媒の電流-電位曲線を図 1 に示す。 x が 0.10 ~ 1.00 $\mu\text{mol cm}^{-2}$ の範囲において、全ての NiFeO_x は OER に由来するアノード電流を生成した。NiFeO_x が 1.70 V vs. RHE で生成する電流密度と OER の開始電位の関係を x の関数として精査した結果、NiFeO_x の最適担持量は 0.20 $\mu\text{mol cm}^{-2}$ であることが明らかになった。SEM 観測の結果から、最適担持量の NiFeO_x においても FTO 表面の露出が確認された。NiFeO_x の表面被覆率と OER 特性の関係については、ポスター発表にて詳述する。

【参考文献】

- [1] T. Higashi and K. Domen, *Denki Kagaku*, **2022**, *90*, 94-100.
 [2] Y. Kawase *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2021**, *13*, 16317-16325.
 [3] T. Higashi *et al.*, *Energy Environ. Sci.* **2022**, *15*, 4761-4775.

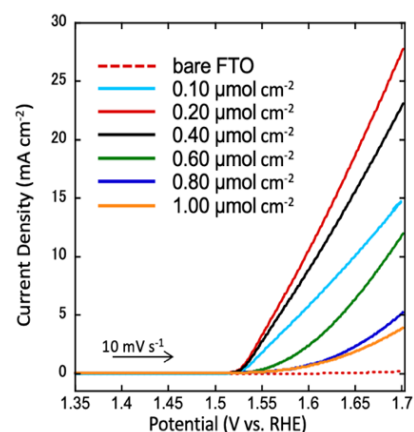


図 1. 様々な担持量 (x) で作製した NiFeO_x 電極触媒の電流-電位曲線. 電位掃引速度は 10 mV s⁻¹.

P17* ゼブラフィッシュ胚内の NAD(P)H デヒドロゲナーゼ活性の多点電気化学 測定による測定

(¹兵庫県大院理・²兵庫県大先端医療工学研究所)

いしかわれんじゅ¹ すずきまさと^{1,2} やすかわともゆき^{1,2}
○石川蓮珠¹・鈴木雅登^{1,2}・安川智之^{1,2}

【緒言】化学物質の安全性評価法に魚類胚急性毒性試験がある。この試験では、化学物質に曝露した魚類胚の死亡数から得られる半数致死濃度を安全性の指標とする。しかし、目視により行われる生死判定には高い技術を要する。近年、細胞凝集塊を用いた細胞内 NAD(P)H:quinone oxidoreductase (NQO) 活性の評価が行われている^[1]。本研究では、本試験のスループットや正確性の向上のため、魚類胚内の NQO 活性に着目した。ゼブラフィッシュ胚は NQO を発現していることが知られている^[2]。毒性物質による酵素活性の変化を測定し、新たな毒性評価法としての有用性を評価する。

【実験】電気化学計測に Bio-LSI チップを用いた。Bio-LSI は、400 電極(各電極直径 40 μm)を有し、電流イメージを取得できる。ゼブラフィッシュ胚をアガロースゲルで Bio-LIS 上に固定し、100 μM [Fe(CN)₆]³⁻と 5 μM 1,4-ベンゾキノン(BQ)を含む人工海水を滴下した。30 分後に 0.4 V を印加し、印加 15 秒後の電流値を記録した。対極は Pt 線、参照極は Ag|AgCl 電極を用いた。

【結果】図 1 に [Fe(CN)₆]³⁻と BQ を含む人工海水滴下 30 分後の明視野画像と電流イメージを示した。胚付近(赤丸部分)で酸化電流の増加が見られた。BQ は胚内に透過し、1,4-ヒドロキノン(HQ)へと還元される。HQ は胚外へと排出され、[Fe(CN)₆]³⁻へと電子を供与する。その結果、胚付近に [Fe(CN)₆]⁴⁻が蓄積され、酸化電流として観測されたと考えられる(図 2)。BQ のみを含む人工海水を滴下した場合、酸化電流は増加しなかった(図 3)。これは添加した BQ の濃度が小さく、十分量の HQ が生成されなかったためと考えられる。BQ は細胞毒性があり高濃度に添加できない。[Fe(CN)₆]³⁻の添加により生成された HQ が酸化され BQ が再生される。その結果少量の HQ でゼブラフィッシュ胚内の NQO 活性が計測できた。今後、NQO 阻害剤や毒性物質を投与した際の NQO 活性の変化を測定する。

【参考文献】 [1] K. Ino et al., *ACS Sens*, **4**, 1619–1625 (2019)

[2] M. Liu et al., *Gene Expression Patterns*, **38**, 119134 (2020)

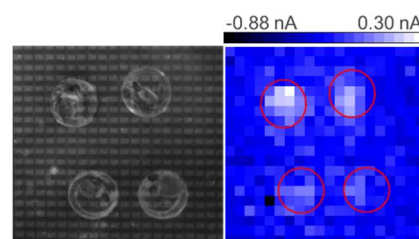


図 1. (左) 明視野画像. (右) 100 μM K₃[Fe(CN)₆]および 5 μM BQ を含む溶液の滴下から 30 分後の電流イメージ. 赤丸は胚の位置.

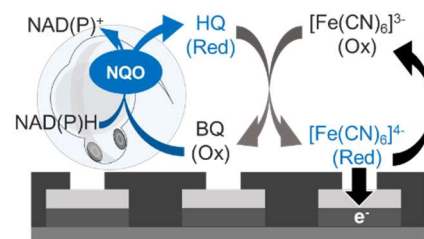


図 2. NQO 活性測定原理の模式図.

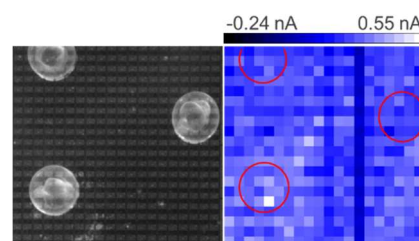


図 3. (左) 明視野画像. (右) 10 μM BQ 溶液滴下から 30 分後の電流イメージ. 赤丸は胚の位置.

P18 CNF シートを基板としたアセトアルデヒド脱水素酵素修飾電極を用いた皮膚からのアセトアルデヒド検出

(¹佐賀大院理工・²京都大院農) ○坂口 温音¹・Citra Dewi Rakhmania¹・
 足立大宜²・宋和慶盛²・北隅 優希²・白井 理²・富永 昌人¹

【緒言】アセトアルデヒド脱水素酵素(ALDH)はアセトアルデヒドを二電子酸化する。また、直接的に電極反応できる ALDH も知られる[1]。本研究では、ALDH を用いた皮膚ガス中のアセトアルデヒドの高感度検出センサの開発を目的として、セルロースナノファイバー(CNF)フィルムを基板にしたセンサ作製ならびに測定条件の最適化を行った。

【実験】カーボン材料には、多層カーボンナノチューブ(MWCNTs)、単層カーボンナノチューブ、ケッチェンブラック(KB)を用いた。これらを修飾したグラッシカーボン電極(GCE)を ALDH 溶液(362 $\mu\text{g/ml}$)に所定時間浸漬して ALDH 修飾電極を作製した。電気化学測定は、アセトアルデヒドを含む酢酸緩衝溶液(ABS, pH 5.5)を用いてサイクリックボルタンメトリー(CV)で行った。アセトアルデヒドガスセンサは、CNF フィルム上に作用極として MWCNTs を、対極と参照極としてポリベンズイミダゾール修飾 MWCNTs をキャストして作製した。作用極には ALDH 溶液を所定時間キャストして修飾した。

【結果】CV 測定では、いずれのカーボン電極においても ALDH と電極との直接電子移動反応に基づくアセトアルデヒドの触媒酸化電流が約 -0.2 V (vs. Ag|AgCl| 飽和 KCl)から観測された(Fig. 1)。KB/GCE 電極は電流密度が最も高かったものの CNF 基板から剥離しやすくセンサ作製に最適ではなかった。次いで電流密度の大きかった MWCNTs は CNF 基板からの剥離も少なく、本センサ作製には最適であった。

MWCNTs/GCE 電極において、触媒参加電流は酵素修飾時間とともに増加し、90~180 分で触媒電流は一定値となった。このことから、センサ作製のための酵素修飾時間は 90 分で良いことが分かった。また、ABS 濃度の上昇に伴って触媒電流は増加し 3~5 M で一定値となった。

CNF 基板ガスセンサを作製して、最適化した条件下でアセトアルデヒドガスの測定を行ったところ、そのガス濃度の増加に伴った電流値の増加が観測され、アルデヒドガスの検出が可能であることが分かった(Fig. 2)。

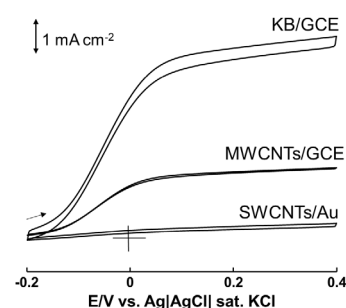


Fig. 1 Cyclic Voltammograms at various carbon electrodes in ABS containing 100 mM acetaldehyde at 5 mV/s potential sweep rate.

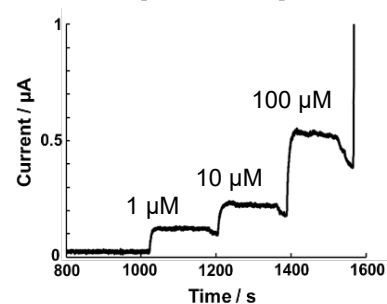


Fig. 2 Current response at CNF-based aldehyde gas sensor. Electrode potential: + 0.2 V vs. Ag|AgCl.

[1] T. Adachi *et al.*, *ACS Catalysis* **13**, 12, 7955 (2023).

P19 薄層電解フローセルを用いた PFAS の絶対定量

(京工繊大院工芸科学)

○岩崎 凌・山名 雄大・内田 潤也・前田 耕治・外間 進悟・吉田 裕美

【緒言】 Perfluoroalkyl substances (PFAS) は、優れた界面活性や難分解性を有するため、撥水剤をはじめ広く利用されてきた。一方、生体への高い蓄積性や細胞毒性を示唆する報告や、難分解性による環境残留性が危惧され、一部の PFAS は製造と使用に規制が設けられている。そのため、環境水や水道水に対し、低い基準濃度が設定されており、オンサイトで簡便に PFAS 測定ができる技術が必要とされている。一般的な PFAS 測定法である LC/MS/MS は、装置が大型であるため、オンサイトでの簡便な測定には適していない。そこで、本研究では、イオン移動に基づく薄層電解フローセル (flow-TLECIT) を用いた PFAS の電量測定法を提案する。^[1] 同法は、イオンの界面移動に基づく電量測定を原理としていることから、高価な標準試料を用いることなく目的イオンを絶対定量できる。また、電気化学測定であるため装置の小型化が期待できる。

【実験】 flow-TLECIT は、Ag/AgCl 電極と炭素電極の間に、水相用の流路を形成するスペーサーと、2-nitrophenyl octyl ether (NPOE) を含浸させた有機液膜を挟み込んだ構造を有する。炭素電極と有機液膜間の電位を一定にするため、炭素電極上には、イオン伝導性と電子伝導性を併せもつ導電性高分子ペーストを印刷した。支持電解質を含む水相を流しながら PFAS の移動電位を印加した flow-TLECIT に、PFAS の一種である PFHxS⁻ (Perfluorohexanesulfonate) 試料水溶液 0.5 μ L を注入することで測定を行った。

【結果】 flow-TLECIT において PFHxS⁻ の界面移動を確認するため、水相を停止させ、flow-TLECIT 内でサイクリックボルタモグラムの測定した (Fig. 1 inset)。約 -0.30 V に PFHxS⁻ の水相から有機相への界面移動を示す負電流ピークが観察された。 -0.30 V よりも負の電位領域で界面移動が生じるため、電量測定する際の印加電位を -0.35 V とした。Fig. 1 は、 -0.35 V を印加した flow-TLECIT に水相を流し、流路に試料溶液 (PFHxS⁻, x μ M) を 0.5 μ L 注入したときに測定された電流ピークである。Fig. 1 ではシャープな電流ピークが得られており、注入した試料溶液濃度に応じて電流ピークが大きくなることが観察された。電流ピークを積分して得られた電気量は、注入した PFHxS⁻ の濃度と体積から見積もった理論値の電気量に相当しており、理論値との誤差は、3% 以内 (n=5) であった。したがって、検量線を用いることなく、電量測定によって PFHxS⁻ の絶対定量が可能であった。

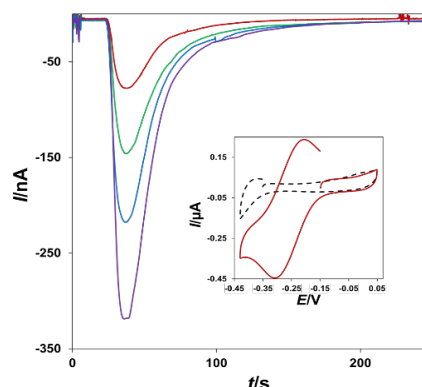


Fig. 1 Cyclic voltammograms (inset fig.) for the transfer of PFHxS⁻ (dotted line: 0 μ M, red line: 50 μ M). Scan rate: 20 mV s^{-1} . The current response obtained by injecting 0.5 μ L of PFHxS⁻ solution (red line: 50 μ M, green line: 100 μ M, blue line: 150 μ M, purple line: 200 μ M) into flow-TLECIT. Applied potential: -0.35 V. Flow rate: 133 mm min^{-1} . The aqueous phase contained 10 mM MgCl₂ as supporting electrolyte.

[1] R. Iwasaki, J. Uchida, Y. Yamana, Y. Nakamura, K. Maeda, S. Sotoma, and Y. Yoshida *Electrochemistry*, **91**(8), 087004 (2023)

P20 キノンのボルタンメトリーを応用する水のアルカリ度測定法の開発

(東京薬大薬) 小谷 明・坂爪美優・町田晃一・山本法央・袴田秀樹

【緒言】 水質検査項目の一つであるアルカリ度は、水中の塩基性物質（炭酸塩、水酸化物など）を CaCO_3 (mg/L) に換算して表したものであり、その測定には硫酸を用いる中和滴定が利用される。アルカリ度の測定に電気化学分析が適用できれば、センサ化が容易に図れる特長から、環境水のオンサイト分析法として開発することが可能である。我々は、アミノ酸を塩基として定量する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、アミノ酸と過量の強酸の中和反応によって生じた余剰酸をキノンのボルタンメトリーで定量し、中和に要した強酸よりアミノ酸を定量した。

本研究では、この化学反応に基づく炭酸塩や水酸化物などの塩基性物質の定量法を開発するとともに、ミネラルウォーターのアルカリ度測定へ応用した。

【実験】 作用電極にグラッシーカーボン、参照電極に Ag/AgCl 電極、対極に白金線を用いてボルタンメトリーを行った。ボルタンメトリーによるアルカリ度測定では、ミネラルウォーター 1.45 mL と 0.2 M の硫酸 50 μL を混和後、16 mM の 3,5-ジ-*tert*-ブチル-1,2-ベンゾキノン (DBBQ) と 50 mM の NaCl を含むエタノール水 (9:1, v/v) 混液 2.5 mL を加えて検液を調製した。中和滴定によるアルカリ度測定では、ミネラルウォーター 50 mL を 0.01 M の硫酸で pH 4.8 に達するまで滴定した。

【結果および考察】 10 mM の DBBQ と 2.5 mM の硫酸を含むエタノール水 (56:44, v/v) 混液についてボルタンメトリーを行ったところ、DBBQ の還元波が -0.42 V、硫酸に由来する DBBQ の還元前置波が -0.01 V に出現した。このボルタンメトリーを NaOH の存在下で行うと、余剰の硫酸に由来する DBBQ の還元前置波のピーク電流値 (i_{pre}) は NaOH の濃度依存的に減少し、0.05~5.0 mM の濃度範囲において良好な直線性を示した ($r^2=0.998$)。 NaOH を KOH , NaHCO_3 , Na_2CO_3 に代えて行ったボルタンメトリーでも、 i_{pre} はこれらの塩基性物質の濃度依存的に減少した。一酸塩基である NaOH , KOH , NaHCO_3 の濃度と i_{pre} の回帰式の傾きと、二酸塩基である Na_2CO_3 の濃度と i_{pre} の回帰式の傾きを比較したところ、その比は約 1:2 であった。以上の結果より、本法は塩基性物質の当量濃度が定量できることを明らかにした。

本法によるミネラルウォーターのアルカリ度測定を実践した。 Na_2CO_3 の検量線より市販のミネラルウォーター中の塩基性物質の当量濃度を求め、これをアルカリ度に換算したところ 50.5 mg/L であった。一方、中和滴定法で求めたアルカリ度は 49.7 mg/L であり、両法による値はよく一致した。以上のように、キノンのボルタンメトリーが、ミネラルウォーターのアルカリ度測定に適用できることを示した。

P21* カチオン性界面活性剤の 界面移動に基づく電量測定

(京工繊大院工学科学)

○ 山名 雄大・岩崎 凌・内田 潤也・前田 耕治・外間 進悟・吉田 裕美

【緒言】カチオン性界面活性剤は柔軟剤や殺菌剤として利用されてきた。一方、生物への毒性や土壌残留性が危惧され、環境水や排水に対し簡便なモニタリング技術が必要とされている。一般的な測定技術である LC-MS は、高価で装置が大型なことに加え、校正を要する。そこで本研究では、イオン移動に基づく薄層電解フローセル (flow-TLECIT)¹⁾²⁾ を応用し、カチオン性界面活性剤の一種である decyltrimethylammonium ion (DTMA⁺) の定量分析を行った。Flow-TLECIT は、目的イオンの水溶液から有機液膜への移動に基づいた電量測定を可能にする。同法は、電気化学測定法であること、また検量線を必要としないことから安価で小型かつ操作が簡便であるため、オンサイト測定との相性が良い。

【実験】Flow-TLECIT は、Ag/AgCl 電極とカーボンペースト電極の間に、水相となる流路を形成するテフロンスペーサーと、有機相となる *o*-nitrophenyl octyl ether (NPOE) を含浸させたテフロン多孔質膜 (有機液膜) を挟み込んだ構造をもつ。カーボンペースト電極上には、同電極と有機液膜間の電位を一定に保つために、導電性高分子ペーストを印刷した。電量測定では、DTMA⁺ の移動電位を印加した電解セルに、支持電解質を含むブランク溶液を流しながら、DTMA⁺ 試料水溶液 0.5 μL ($L = \text{dm}^{-3}$) を注入した。得られたイオン移動を示す電流ピークの面積より電気量を求め、ファラデーの法則に基づいて物質量を算出した。

【結果】Fig. 1 は、-0.05 V の電位を印加した flow-TLECIT に水相を流し、各種濃度の DTMA⁺ 試料溶液を 0.5 μL 注入したときのイオン移動電流を示す (Fig. 1)。得られた電流ピークは、注入した試料溶液濃度に応じて大きくなった。ピーク面積から算出される測定電気量は、注入した目的イオンの濃度と体積から見積もられた理論電気量の 92–106 % を示した。定量下限は 10 μM ($M = \text{mol dm}^{-3}$) となった。次に高感度な測定を可能にするため、濃縮法について検討した。希薄試料溶液を連続的に流しながら、目的イオンを界面移動させて有機相へ濃縮し、その後水相へ逆抽出する電位を印加することによって、濃縮されたイオンを測定した。予備検討として、1 μM テトラプロピルアンモニウムイオン水溶液 20–320 μL を濃縮・逆抽出した結果、理論値の 94–99 % に相当する電気量が得られた。Flow-TLECIT によれば、少なくとも 20–320 pmol の範囲でイオンを濃縮し、絶対定量することが可能である。

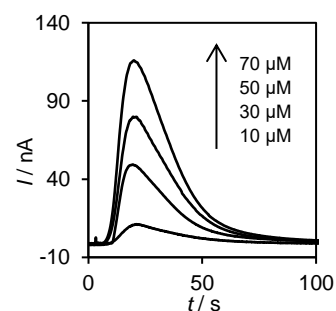


Fig. 1. Coulometric result for injecting $x \mu\text{M}$ ($x = 10, 20, 50, 70$) DTMA⁺. Injection volume: 0.5 μL , applied potential: -0.05 V, flow rate: 133 mm min^{-1} .

- 1) Y. Yoshida, S. Nakamura, J. Uchida, A. Hemmi, and K. Maeda. *J. Electroanal. Chem.*, **707**, 2013, 95–101.
- 2) R. Iwasaki, J. Uchida, Y. Yamana, Y. Nakamura, K. Maeda, S. Sotoma, and Y. Yoshida. *Electrochemistry*, **91**(8), 2023, 087004.

P22 アニオンラジカルを負極活物質に用いる電池の開発 Ⅱ ニトロベンゼンとベンゾキノン

(¹紀本電子工業株式会社・²信州大理) ○中村稜雅¹・樋上照男^{1,2}・紀本岳志¹

【緒言】口頭発表（講演番号 G-3），I 概念設計から，アニオンラジカル(AR)を電池の負極活物質とするために，AR が高濃度で可逆的に安定に存在する状態を探索する必要がある。そこで，本発表では，代表的な有機 AR 生成物質であるニトロベンゼン(NB)とベンゾキノン(BQ)に焦点を当てた。各種電極，溶媒および支持電解質中で，それらのボルタモグラムを測定したので，その電気化学的特性について報告する。

【実験】ボルタンメトリー測定には，作用電極として微小 Pt 電極 (ϕ 25 μ m)，対極として GC 電極，参照電極として Ag/Ag⁺電極 (10 mM AgBF₄ /各溶媒) を用いた。試料に 10~1000 mM NB および BQ，溶媒に *N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF)，支持電解質に 100 mM テトラメチルアンモニウムテトラフルオロホウ酸 (Me₄NBF₄) を用いた。試料溶液はあらかじめ Ar ガスで除酸素を行い，測定中はセル上部に Ar ガスを流した。

【結果】微小 Pt 電極によるボルタモグラムを図 2 に示す。NB, BQ の Ar へのネルンスト型の 1 電子還元波が高濃度まで得られた。すなわち，電極反応は $\text{NB} + \text{e}^- \rightarrow \text{NB}^{\bullet-}$ および $\text{BQ} + \text{e}^- \rightarrow \text{BQ}^{\bullet-}$ と考えられる。NB^{•-} と BQ^{•-} は，それぞれの AR を表す。この他の溶媒および支持電解質でのボルタンメトリーによる検討に合わせて，NB^{•-} と BQ^{•-} を負極活物質とした化学電池の検討を行った。詳細はポスター発表で示す。

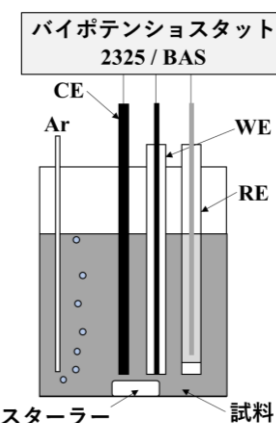


図 1. 装置の概略図

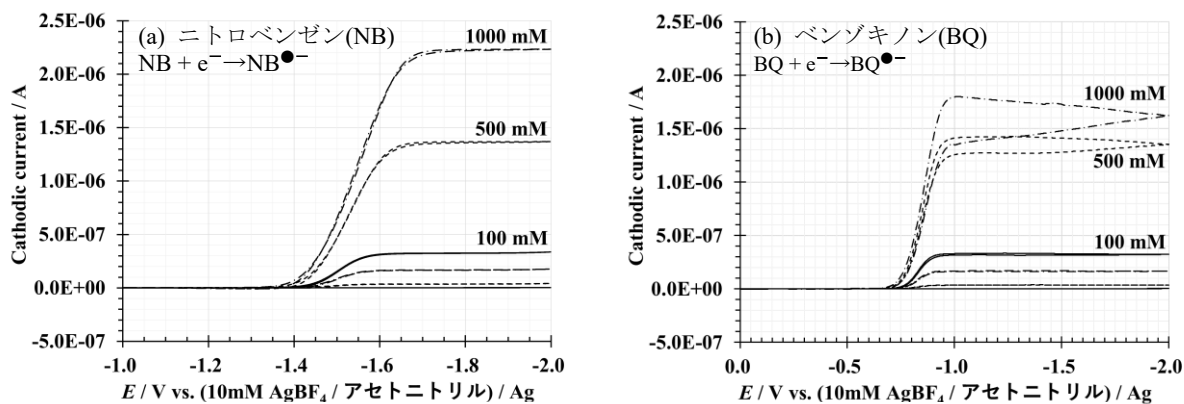


図 2. 微小 Pt 電極(ϕ 25 μ m)による(a) NB, (b) BQ のボルタモグラム(ポーラログラフィー表記)。試料の濃度は，下から順に 0, 10, 50, 100, 500, 1000 mM を示す。支持電解質：100 mM Me₄NBF₄ / DMF。

P23 Development of Stick-Type Microbial Fuel Cell and Its Practical Use for Sediment and Livestock Wastewater Treatment

(¹佐賀大院理工, ²佐賀県畜産試験, ³佐賀大分析セ)

○Chanifah Hidayat¹, 本村 勇貴², 山下信雄², 龍田典子³, 富永昌人¹

【Introduction】 MFC has been applying in real field to produce electricity from a sediment and wastewater. Despite the simplicity of MFC, reactor configuration of anode and cathode has been still developing for easily setup of MFC in a real field. In this study, we have developed a “stick-type” MFC. Furthermore, we have investigated the stick-type MFC for real use in a sediment, paddy field and livestock wastewater.

【Experimental】 The stick-type MFC was constructed from 20~40 cm plastic cylinder (ID: 2.5 cm). Air cathode was set on the top of the plastic cylinder (Fig. 1). An anode electrode was made of carbon felt (100 cm², thickness 2 mm) modified with 5wt% ketjen black, which was set at the plastic cylinder bottom. Polarization curve was measured by using an external resistance of 1 Ω~100 kΩ. The MFC set up in sediment obtained from creek near the University.

【Results and Discussion】 Performance of the stick-type MFC operating in sediment showed the maximum voltage of 400 mV, the maximum current of 2.5 mA and output power of 0.4 mW during the four-month operation. Furthermore, the MFC operating under 28 °C supplied enough electric power to operate a small sensor device with humidity, temperature sensors and transmitter for 15 months (Fig. 1a). On the other hand, during the operating the sensor device, the data received period time increased with increasing the MFC operation time after 10 month. This behavior was due to decreasing the obtained current because of a limitation of nutrient sources in sediment of our batch reactor system (Fig. 1b).

The stick-type MFC was operated in a paddy field for 48 days. As a result, the maximum voltage and electric power of ca. 500 (± 30) mV and 0.01 (± 0.001) mW were obtained, respectively. Also, the MFC was operated in a livestock wastewater to reduce BOD concentrations. The MFC successfully decreased BOD from ca. 2628 to 265 mg/L during three months of operation. The maximum voltage, the maximum current, and out power were ca. 599 mV, 3.1 mA, and 0.7 mW, respectively.

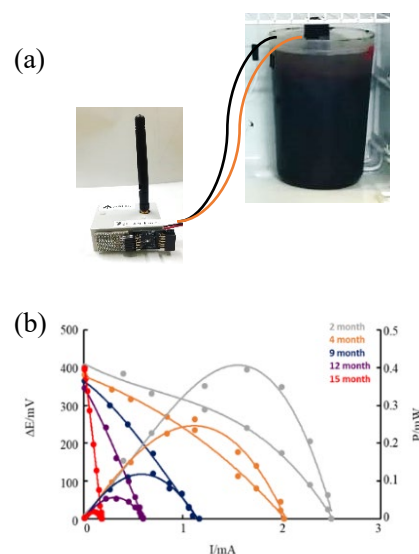


Fig. 1 Stick-type MFC operating in a sediment for small device operation. (a) schematic illustration of the MFC and (b) polarization curve of the MFC.

P24 電極上に転写した両親媒性二本鎖ビオロゲン分子膜のキャラクタリゼーション

おおうち みさと ばん ちゃん さがら たかまさ
(長崎大院工) 大内 美里、Bun Chan、相樂 隆正

【緒言】 疎水性長鎖と繋いだ酸化還元活性種を単分子膜として修飾した電極は、水中での溶液種センシング機能や外層あるいは外来種との電子伝達の機能を発揮する。単に発現する機能だけでなく、単分子層が示す動的構造に係る因子への興味は尽きない。アルキル長鎖の集合形態、活性中心の電極表面に対する相対位置、配向秩序や密度は、電極の材料や表面の構造・性質、対アニオンにも強く左右される。特に表面との共有結合をもたない単分子膜は、動的構造に関して多様な情報を与える。本研究では、二本鎖ビオロゲン分子 **1** (図1) を電解質水溶液の表面に展開した L 膜を電極表面に接触し、電極の種類や対アニオンに依存した付着膜構造と酸化還元挙動を解明することを目的とした。その際、計算科学的手法が予想する吸着構造を参照して議論する。

【実験】 水に不溶な **1** をアセトン + クロロホルム混合溶媒に溶解し、電気化学セル内の電解質塩水溶液表面に、Wilhelmy 法で追跡した表面張力が一定に達するまで、シリンジで滴下した。水面上の膜に気相から種々の電極を水平付着し、測定を行った。参照極には、Ag/AgCl/sat-KCl を用いた。

【結果】 0.10 M KCl 水溶液面での **1** の平衡展開膜圧は、11 回の測定で $ESP = 43.9 \pm 3.8$ mN/m であった。この L 膜に接触させた Au 電極では redox 応答は観られなかった。使用直前に peel-off した BPG と HOPG 電極を接触させたところ、図2のサイクリックボルタモグラム (CV) が得られた。BPG では可逆性が高く、反応量 Γ は 3.1×10^{-10} mol cm^{-2} であり、オールトランス配座の2つのアルキル鎖が平行になって分子軸が電極面に垂直に近く配向した monolayer として妥当であり、電位変調紫外可視反射 (ER) スペクトルは、ビオロゲンが BPG 表面に接触していないことを示唆した。一方で、HOPG 電極では、BPG より可逆性が劣り、 Γ は 2.4×10^{-10} mol cm^{-2} であり、ER スペクトル測定でも HOPG 表面とアルキル鎖やビオロゲン還元体の親和的相互作用が強く、アルキル鎖が電極に寝て配向したと推定できる結果を得た。

膜をポリイオンコンプレックス化する効果を見るためにスルホン基ベース濃度 5 mM ポリ(スチレンスルホン酸) + 0.10 M KCl で測定したところ、 $ESP = 34.3$ mN/m、 $\Gamma = 2.5 \times 10^{-10}$ mol cm^{-2} であり、CV 応答の可逆性は低下した。

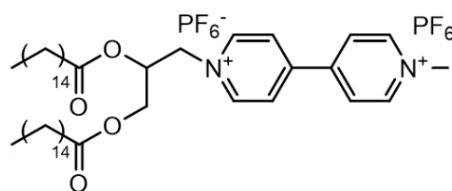


図1 両親媒性分子 **1** の構造

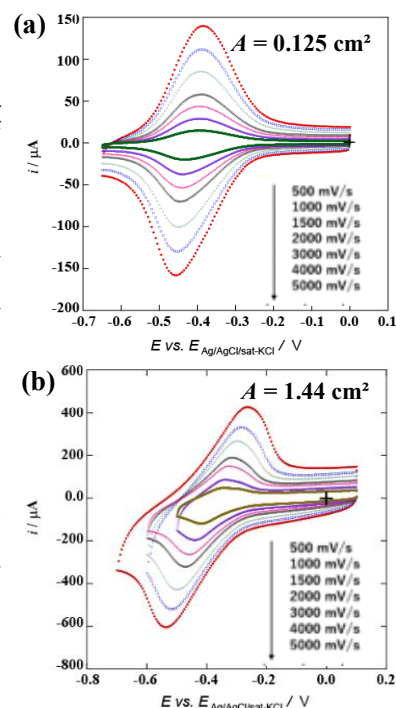


図2 0.10 M KCl 水溶液における BPG 電極 (a) 及び HOPG 電極 (b) での **1**-付着膜の CV

P25 電気透析とイオン交換樹脂を用いた Li⁺回収

(神戸大院海事科学¹・神戸大院科学技術イノベ²・住友電気工業(株)³)

○菅野宙依¹・前多香穂¹・松本健嗣²・安田政治³・杉原崇康³・堀田弘樹^{1,2}

リチウムはレアメタルの一つとして工業的に非常に重要であることから、今後ますます需要が増していくと考えられる。海水にはナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属イオンが多く含まれているが、わずかにリチウムも含まれている。低濃度であっても海水はその存在量が莫大であることから、リチウムの総量は非常に大きなものである。現在リチウムは、鉱物や塩湖から回収している。塩湖かん水からの回収方法はほぼ確立されており、それに代わる DLE (Direct-Lithium-Extraction) の技術が多く研究されている。本研究では、電気透析セルとイオン交換樹脂を使用し海水中からリチウムイオンを回収する手法について検討を行った。Li⁺はイオン交換分離において樹脂に対する保持がこの中で最も弱いこと、その一方で、モル電気伝導率をもっとも小さいことを利用し、イオン交換樹脂と電気透析による分離を組み合わせた分離法を検討した。

初めに、イオン交換樹脂によるアルカリ金属イオンの吸脱着の様子を観察した。Li⁺, Na⁺, K⁺ の各イオンを吸着飽和させたイオン交換樹脂を一定量だけビーカーに入れ、pH 調整を行った溶出液を一定量加えて溶出させた。溶出液中の各イオン濃度を測定し、各 pH における吸着割合(脱着割合)を計算した。溶出液の pH が 2 以上では各イオンが樹脂に吸着され、ほとんど溶出しない。pH 1 では Li⁺ が 40% 程度溶出し、Na⁺ が 15% 程度溶出した。また pH 0 では Li⁺ は全く樹脂に吸着せず、すべてが溶出されたのに対して、Na⁺ では約 30%、K⁺ では 60% 程度の樹脂への吸着が確認された。

図 1 に自作小型電気透析セルの外観を示す。陰極/陰極液/CEM/試料流路/CEM/陽極液/陽極の 3 流路の構造になっており、試料流路に陽イオン交換樹脂を詰めている (CEM: 陽イオン交換膜, 陰極液, 陽極液には 0.01M の塩酸を使用)。これにより金属の濃縮/溶出の様子を観察した。試料流路の溶出液に 0.01 M の塩酸 (pH 2) を使用し、NaCl, LiCl 混合液を送液した。印加電圧を固定し、電解開始から一定時間後に陰極液を採取してイオンクロマトグラフィーで各イオン濃度を測定した。その結果、試料溶出液中の Li⁺/Na⁺ 濃度比が注入試料濃度の割合よりも高くなり Li⁺ の濃縮が確認された。これはイオン交換樹脂に Na⁺ がより多く保持され、そのため電気透析セル内に Na⁺ がより長い時間滞留することによって、電気透析での抽出割合が比較的高くなるためであると推測される。

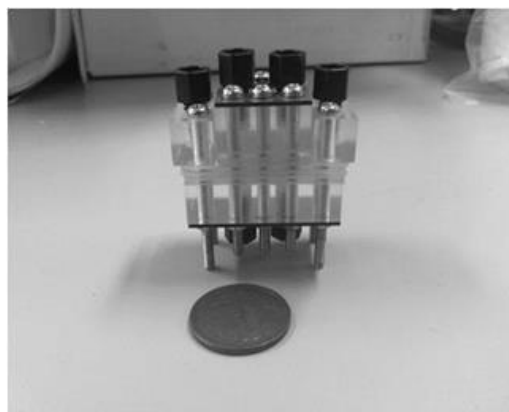


図 1 に自作小型透析セルの外観

P26 クローズドバイポーラー電気化学顕微鏡で用いる電極アレイ作製法の検討と電気化学的な評価

(山梨大) ^{くぼたこうき}久保田恒喜・^{みずくらしおん}水庫詩苑・^{いとう ささき}伊藤 (佐々木) 隆広・^{たかひろ}戸塚友理・^{とつかゆうり}井上 (安田) 久美

【緒言】クローズドバイポーラー電極 (cBPE) と電気化学発光 (ECL) を組み合わせたクローズドバイポーラー電気化学顕微鏡の開発に向け cBPE アレイ作製法として、トラックエッチ膜に無電解メッキで Au を析出させる方法¹⁾とガラスキャピラリープレートにカーボンペーストを塗り込む方法²⁾を行ったが、充填者の技術が大きく影響する等の問題があった。そこで誰でも簡便かつ再現性良く充填できるペースト圧力充填法 (PPP 法) を考案したが発光が不均一という課題があった。本研究では、胚の呼吸活性の定量化を目的として、再現性良く均一に発光する cBPE アレイ作製法を検討するため、膜の親疎水性、ペースト比率およびペーストの拭取り方法の最適化を行った。

【実験方法】カーボンペースト (CP) は、アセチレンカーボンブラックと流動パラフィンを質量比 1:2~1:5 で調製後、それぞれをペースト製造機で均一分散させた。トラックエッチ膜 (孔径 8 μm) は、ビス (トリメチルシリル) アミンの蒸気により疎水化した。トラックエッチ膜上にペーストを塗布して真空引き後 PPP 法により充填し、膜上に残ったペーストをポリジメチルシロキサンゲル (PDMS) で拭き取った。対照実験として疎水化しない膜に PPP 法で充填し綿棒でふき取った充填膜を作製した。これらの膜を自作したウェルに貼付け測定を行った。サンプル溶液 (溶存酸素含むリン酸生理緩衝液; PBS) に挿入した Ag|AgCl 電極と Pt 板およびルミノフォア溶液 (10 mM [Ru(bpy)₃]Cl₂/10 mM N,N-ジエチルエタノールアミンの PBS 溶液) に挿入した Pt 板をそれぞれ、ポテンショスタットの RE、CE および WE 端子に接続し 0.0 V~3.0 V の範囲で電位を掃引しサイクリックボルタモグラム (CV) を取得した。発光を高感度カメラ (露光時間 500 ms) により撮影した。画像の濃淡から発光強度を算出した。

【結果】ペースト比率の検討では、1:3 を最適な比率とした。さらに、膜の親疎水性により比較すると疎水化した膜は、ECL 強度が 1.3 倍高く CV に酸素に由来するピークが観測された。図 1 に疎水膜の-3.0 V の発光の様子を示した。充填後に真空引きすることでイオン電流が小さくなった。これは、ペースト内の空気や余剰な流動パラフィンが抜けることで空隙が減ったためであると考えられる。綿棒と PDMS でのふき取り比較したところ、発光タイミングのズレが起こらなくなった。これは、綿棒では拭えなかった流動パラフィンを PDMS が効率的に吸着したためであると考えられる。従来の PPP 法にこれらの手法を組み合わせることで定量の高感度化に繋がる均一な ECL を示す cBPE アレイ作製ができることがわかった。今後、細胞塊を用いて呼吸活性測定を目指す。

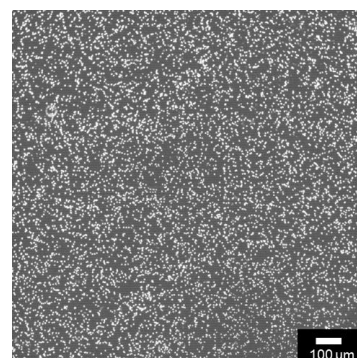


図 1 疎水膜の ECL 発光の様子

【参考文献】

- 1) T. Iwama, et al., *Analyst*, **145** (2020) 6895-6900.
- 2) T. Iwama, et al., *ChemElectroChem*, **8** (2021) 3492-3498.

P27 固相/液晶相/液相の相転移を示すビオロゲン化合物の酸化還元応答の温度依存性

(長崎大院工) ○坪田 英倫・田原 弘宣・村上 裕人・相樂 隆正

【緒言】 ビオロゲンは剛直な骨格を有するジカチオンであるため、イオン液晶になりやすい。ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド (TFSI) をビオロゲンの対アニオンとすることで、研究室レベルの電気化学測定で扱いやすい温度領域 (0~70 °C) に固相/液晶相/液相の 3 相それぞれを出現させることができる¹。それぞれの相に応じた物理化学物性が温度制御によりスイッチングすることは非常に興味深い。しかしこれらの相の温度によるスイッチングをビオロゲン部位の酸化還元反応に基づく電気化学によって解析された例はほとんどない。そこで本研究では、3 相間の相転移に基づくビオロゲンの酸化還元応答とその伝導性の評価を行った。

【実験】 ビオロゲンとして 1-heptyl-1'-pentyl viologen の TFSI 塩([C₅VC₇][TFSI]₂)を用いた。相転移は、示差走査熱量分析(DSC)および顕微鏡を用いた融点観察で確認した。酸化還元応答はサイクリックボルタモグラム(CV)測定で評価した。CV 測定はマイクロ金ディスク電極($d=10\ \mu\text{m}$)を作用極、白金板を対極とした 2 極セルを用い、恒温槽による温度制御下で CV 測定を行った²。 iR ドロップによって傾斜した CV 波形から溶液抵抗 R_{st} を見積もり、Newman の式 ($\sigma_{CV}^{-1} = 2R_{st}d$) を用いて伝導度に変換した。

【結果】 Fig. 1 に、固相から液晶相領域における [C₅VC₇][TFSI]₂ の DSC サーモグラムと σ_{CV} の温度依存性を示す。DSC における降温過程の 15 °C と昇温過程の 22 °C に観測されたピークはそれぞれ液晶相→固相、固相→液晶相の相転移、降温過程と昇温過程で観測された 48 °C のピークは液晶相/液相の相転移に帰属される。20~25 °C にヒステリシスとして見られる σ_{CV} のジャンプは、DSC で見られる 15~22 °C の固相/液晶相の相転移に対応しているように見えるが、低温領域の伝導度を固相のものと考えするには高く、DSC のタイムスケールでは見られなかった別の液晶相の伝導性を評価している可能性がある。ポスター発表では、イオン伝導度のデータを含めて、熱物性と電気化学応答の関係について述べる。

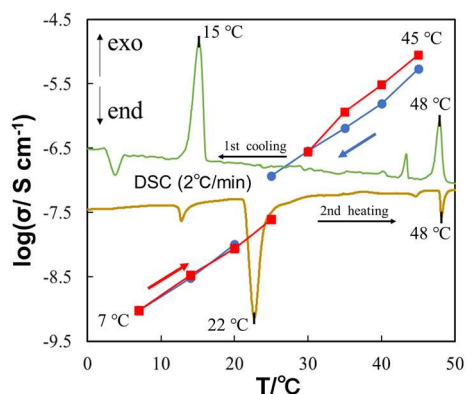


Fig. 1 [C₅VC₇][TFSI]₂ の DSC サーモグラムと σ_{CV} の温度依存性.

1) V. Causin, G. Saielli, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 9154-9160; 2) H. Tahara et al., *Anal. Chem.* **2023**, *95*, 9822-9830.

P28 イオン液体塩橋を用いた電位差測定による酢酸の pKa の検討: 電池電圧の再現性の問題

(¹ 甲南大院自然・²pH 計測科学ラボ・³ 甲南大理工) ○安茂^{あんも} 千晴^{ちはる}¹・
垣内^{かきうち} 隆^{たかし}²・山本^{やまもと} 雅博^{まさひろ}³

【緒言】垣内らはこれまでの研究でイオン液体を塩橋に用いることで強酸の単独イオン活量係数を正確に求めた。ここでイオン液体塩橋の最大のメリットは溶液との間の液間電位が変わらないことである。本実験では弱酸の代表とも言える酢酸を用いて電位差測定を行い、酢酸水溶液中の水素の単独イオン活量を求めた。その値から pKa を求め、従来値との比較を行った。

【実験】酢酸中の水素イオンの単独イオン活量を見積もる為に、以下に示す構成のセルを用いて端子間電位差測定を行った。イオン液体には左の Ag に対する右の Pt の電位を E として測定した。



Wref には 0.01 mol dm⁻³ HCl, 0.01, 0.1 mol dm⁻³ [TBMOEP]Cl、W1 には 0.005~1 mol dm⁻³ CH₃COOH を用いた。測定は 25 °C の条件下で行い、純度 99.999 % の水素ガスを試料溶液内に流入させる以前に、水素ガスを試料溶液が入った洗気ビン 2 本に通気した。6 時間以上測定し、安定した 60 分間の電位の平均値を測定値とした。

【結果】図 1 に測定結果を示す。直線はデバイヒュッケルの極原則の理論線を表しており、完全解離の場合はこの直線に測定値が載る。しかし、本実験では直線より下に値があることから完全解離でないことが分かる。また、点線は pKa が 4.5 から 4.9 までの理論曲線を表しており、点は測定値を表す。この図より χ^2 検定を行い、最適値の検討を行った。測定を続けるとイオン液体に白濁が見られたが、白濁による測定の影響は見られなかった。イオン液体の純度が低いと測定値が安定しないことが確認できた。データにばらつきがあるのは、イオン液体塩橋を更新した際の再現性の問題であると考えられる。今後は濃度を刻んで測定データを増やしていく予定である。

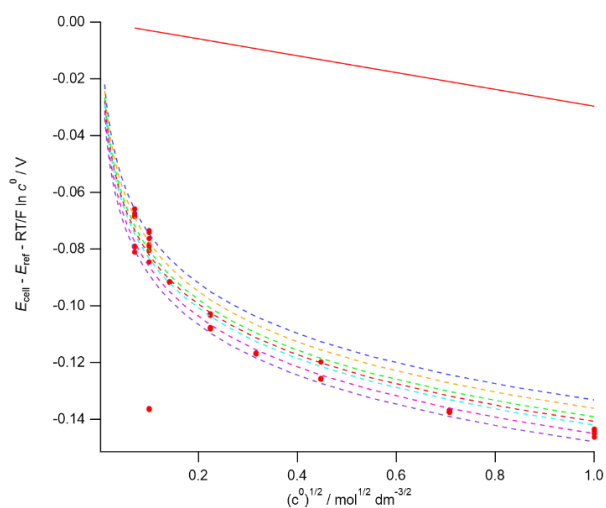


図 1 理論値と実験値の比較

直線：DHLL の理論線，点線：(上から) pKa = 4.5, 4.6, 4.7, 4.756, 4.8, 4.9, 5.0 の理論曲線，・：実験値

P29 シクロデキストリンを用いた深共晶イオン液体中の TEMPO 誘導体の包接挙動

(長崎大院工) ○^{こがなるみ}古賀成美・^{たはらひろのぶ}田原弘宣・^{むらかみひろと}村上裕人

【緒言】シクロデキストリン (CD) は内部に疎水性のキャビティを有するため、水中で様々な有機分子をゲスト分子として包接することができる機能性ホスト分子である。我々はアルキルイミダゾリウム塩と CD が低融点混合物である深共晶イオン液体 (DEILs) となることを見出した。この CD を基体とする DEIL (CD-DEIL) は高濃度の CD で構成されているため、CD-DEIL が示すホスト能やイミダゾリウム塩によるイオン伝導性など、機能性イオン液体として機能することが期待されている。ところで、ニトロキシラジカルである 2,2,6,6-tetramethylpiperidine 1-oxyl (TEMPO) 誘導体は、周囲を取り巻く極性や粘性環境に敏感に応答するスピンドイナミクスを示す。そこで本研究では、CD-DEIL を溶媒とした TEMPO 類の ESR 測定を行うことで、CD-DEIL のホスト能を評価した。

【実験】3 種類の CD (α , β , γ -CD) と 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムブロミド ([BMIM][Br]) をモル比 1:20 で混合することで、X-CD-DEIL (X = α , β , γ) を調製した。比較のために非包接性の DEIL として、グルコースを用いた DEIL (Glu-DEIL) も調製した。これらの DEIL に TEMPO 類を溶解させ、温度制御下で X-バンド ESR 測定を行った。ESR スペクトル解析から TEMPO 類の超微細相互作用定数 a_N と回転相関時間 τ_c を見積もり、CD-DEIL のホスト能を評価した。

【結果】図 1 に無置換 TEMPO の ESR スペクトルを示す。他の TEMPO 類も窒素に由来する三重線の ESR スペクトルを与えた。図 1 から、 γ -CD-DEIL 中のピークは他の DEIL 中のピークに比べ、ブロード化していた。無置換 TEMPO の γ -CD-DEIL 中における a_N は 15.83 G であり、この値は他の DEIL 中で得られた a_N 値に比べて小さい値であった。このことは、無置換 TEMPO が γ -CD-DEIL 中で包接されていることを示唆する。発表では、TEMPO 類の ESR スペクトルの温度依存性と a_N , τ_c の解析から、CD-DEIL の包接能について詳しく述べる。

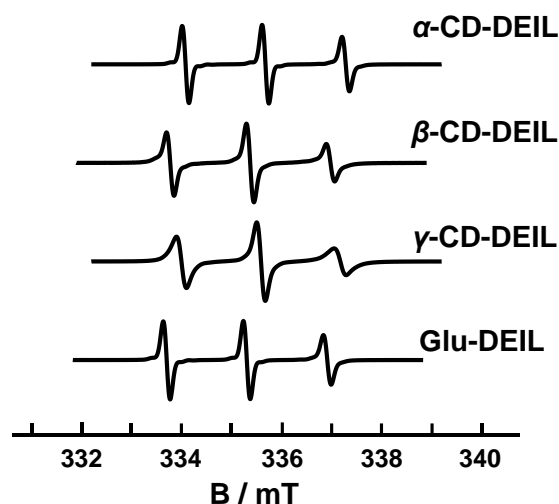


図 1. 333 K, 1 mM 無置換 TEMPO の各 DEIL 中における ESR スペクトル。

P30 Formation of Stabilized Bilayer Lipid Membranes in Track-etched Membrane

(¹京大院農) ○^{そう いはく}荘 葦白¹、^{しらい おさむ}白井 理¹、^{きたずみ ゆうき}北隅 優希¹、^{そわ けいせい}宋和 慶盛¹

【Introduction】 Cell membranes are mainly composed of various lipids and various proteins, and lipid bilayers form the main structure of the cell membranes. Planar bilayer lipid membrane (pBLM) is widely applied to study the electrochemical behavior across cell membrane, especially the ion transport in the presence of hydrophobic ions, carrier compounds, and channel proteins.^{1,2} However, the physical fragility of the pBLM limits the application. It is hard to measure the ion transport phenomena over a wide range of membrane potentials (< 0.15 V) and/or for long periods of time because the BLM can be easily broken.¹ In this research, we aim to develop the physically stabilized BLM system using a track-etched membrane (TEM).

【Experiment】 The electrochemical cell was shown in Figure 1. Two chambers were filled with the electrolyte solution (0.1 mol dm⁻³ KCl) and insulated by a TEM which was impregnated with the BLM forming solution. The solution was prepared by dissolving 200 mg lecithin and 50 mg cholesterol with 10 ml of *n*-decane. After applying the potential sweep (-350 ~ 350 mV) for around 5 minutes, the BLMs was self-assembled in the holes of TEM. The total area of BLMs was estimated to be 0.057 cm².

【Results】 The stabilized BLMs within the TEM were used for the application of membrane potential over 1 V, as shown in Figure 2. The lifetime expanded to be 2~3 hours. The thickness of BLM was estimated to be 4.9 nm, based on the analysis of the membrane capacitance. The ion transport current was measured in the case of asymmetric electrolyte concentration. The wide potential region for use indicate that this new BLM forming method can serve the same function as the conventional method but with more stable structure and easier forming process.

(1) K. Kimura, O. Shirai, Y. Kitazumi, and K. Kano. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **779**, 131-136 (2016).

(2) O. Shirai, T. Ohnuki, Y. Kitazumi, and K. Kano. *Electroanalysis* **25** 1823-1826 (2013).

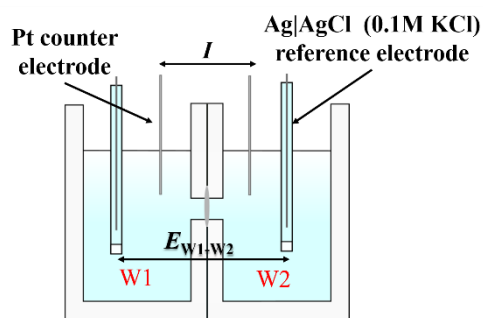


Figure 1. Image of electrochemical cell.

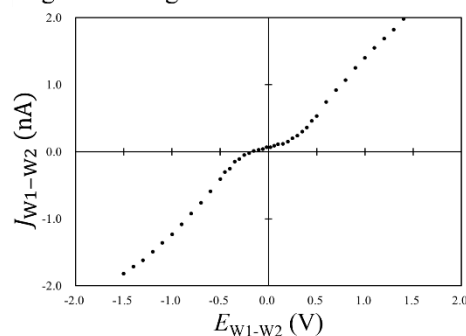


Figure 2. Normal pulse voltammogram of ion transport across bilayer lipid membranes between two aqueous phases (W1 and W2) containing 0.1 M KCl.

P31 Kinetics of outer-sphere complexes by ac-impedance based on negative capacitance

(¹福井大工・²電気化学博物館) ○ 劉 圓 圓¹、石松 亮 一¹、青木 幸 一²、陳 競 鷲²

[Introduction] Although charge transfer kinetics has been conventionally elucidated in terms of the Butler-Volmer (BV) type, the reported transfer rate constants (k^0) have varied with conditions, techniques, researchers and eras. A long-distant interaction has been observed in formation of double-layer capacitance (DLC) as a delay of capacitive currents through the dipole-dipole interaction of solvents^{1,2}. Faradaic reactions generate dipoles like the DLC³, and hence the delay of the DLC can be applied to the delay of the faradaic reactions to be observed as an effect of the negatively capacitive current⁴. This work aims at the analysis of Ac-impedance of three outer-sphere complexes by the negative capacitance (NC) and by the BV kinetics. The analysis by the NC provided the delay linear to the dc-potential as predicted, whereas that by the BV did k^0 -values depending on the frequency and the potential.

[Experiment] (Ferrocenyl)trimethylammonium (FcTMA^+), $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ and ferrocynylmethanol were employed as redox species. A test solution was 1 mM of a redox species + 0.5 M KCl. Ac voltage ranged from 1 Hz to 10 kHz with 10 mV amplitude.

[Results and Discussion] According to the theory of negative capacitance, the concentration at the electrode surface is delayed by the amount proportional to $f^{1/2}$ owing to the diffusion control⁵. Fig. 1 shows variations of $\text{Arctan}(Y_2/Y_1)$ (corresponding to phase shift $\pi/4 - \theta = \pi/4 - k^0 f^{1/2}$) with $f^{1/2}$ for some values of dc-potentials, E_{dc} . The linearity suggests the diffusion control, whereas the slope indicates the delay, which was linear to E_{dc} . The delay that occurs before the Nernst equilibrium is equivalent to the effect of NC. The $\pi/4 - \theta$ values were fitted with the BV equation for some values of k^0 (dotted curves in Fig. 1). There is no suitable k^0 to support our experimental data.

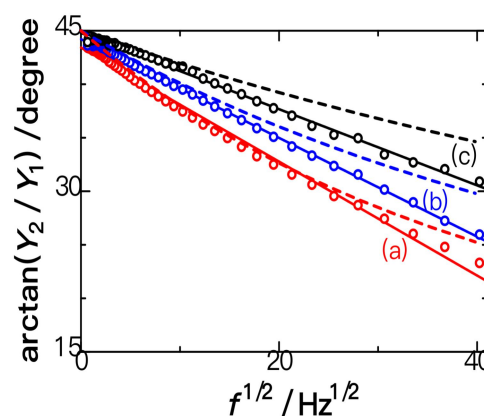


Fig. 1 Variations of $\text{arctan}(Y_2/Y_1)$ with $f^{1/2}$ in 1 mM FcTMA^+ + 0.5 M KCl for $E_{\text{dc}} =$ (a) 0.36, (b) 0.40 and (c) 0.45 V. Dotted curves are for Butler-Volmer equation for $k^0 =$ (a) 2×10^{-5} , (b) 3×10^{-5} and (c) 5×10^{-5} cm s^{-1} .

- 1) Y. Hou, K.J. Aoki, J. Chen, T. Nishiumi, J. Phys. Chem. C 118 (2014) 10153–10158.
- 2) K. Aoki, J. Chen, and R. He, ACS omega, vol. 5, no. 13, pp. 7497–7502, Mar. 2020.
- 3) K. Aoki, J. Chen, and P. Tang, Journal of Physical Chemistry C, vol. 122, no. 29, pp. 16727–16732, Jun. 2018.
- 4) K. J. Aoki, J. Chen, Y. Liu, and B. Jia, Journal of Electroanalytical Chemistry, vol. 856, p. 113609, Jan. 2020.
- 5) Y. Liu, K. Aoki, and J. Chen, Electrochem, vol. 4, no. 2, pp. 301–312, Jun. 2023.

P32 NaCl 添加によるカチオン性リン脂質小胞への薬物濃縮

(京工織大院工芸科学) ○山崎毅^{やまざきつよし}・山本海^{やまもとかい}・外間進悟^{そとましんご}・前田耕治^{まえだこうじ}・吉田裕美^{よしだゆみ}

【緒言】 リポソームは、体内で効率的に薬物を運搬できることから Drug Delivery System (DDS) における薬物キャリアとして広く研究されている。しかし、薬物の多くは親水的なイオン性分子であるために、リポソームの膜を容易に膜透過せず、薬物をリポソーム内に高濃度に内包させることが難しい。これまでリポソーム内外の pH 差やイオノフォアを利用して薬物を濃縮させる方法が用いられてきたが、リポソームの分離・精製をしなければならないといった制約があった。当研究室のグループは、標的のイオン性分子と反対の電荷を有する対イオンを、リポソーム外部水相に高濃度添加するだけで標的のイオン性分子をリポソーム内部水相に濃縮する技術を開発した [1]。本研究では、NaCl の高濃度添加によるカチオン性の巨大リポソームへのカチオン性薬物の濃縮について検討した。

【実験】 中性リン脂質である 1,2-dioleoyl-sn-glycero-3-phosphocholin, カチオン性脂質である 1,2-dioleoyl-3-trimethylammonium propane および cholesterol からなるカチオン性の Giant Unilamellar Vesicle (GUV) を作成した。+1 価のカチオンとして存在する rhodamine 6G, アントラサイクリン系薬物である epirubicin, daunorubicin, idarubicin の塩化物塩のいずれかを含む溶液を GUV の外部水相に添加した後、NaCl を含む溶液を高濃度添加した。GUV 内外の薬物の蛍光強度を共焦点レーザー顕微鏡で観察した。

【結果】 Fig. 1 はカチオン性の GUV に対する daunorubicin の濃縮の結果を示している。daunorubicin を添加した後に、高濃度の NaCl を含む溶液を添加する直前、および溶液添加 20 分後の GUV の蛍光画像、蛍光強度のプロファイルである。蛍光は daunorubicin 由来のものである。NaCl を添加する前は daunorubicin の GUV 内への濃縮や、GUV 膜への吸着は観察されなかったが、高濃度の NaCl 溶液の添加によって daunorubicin はカチオン性 GUV 内に濃縮した。GUV にカチオン性脂質を加えることによって、Cl⁻ の膜透過が容易になり、Cl⁻ の濃度勾配によって電気的中性を保ちながらカチオンである daunorubicin が GUV 内部に濃縮されたと考えられる。

[1] Ishida *et al.*, *Langmuir*, 2022, 38, 46, 14208-14216

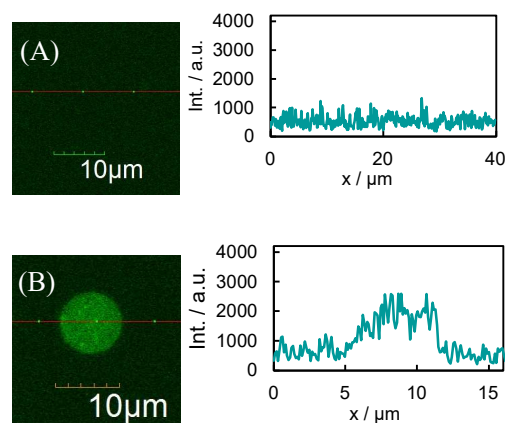


Fig. 1. Fluorescence image and fluorescence intensity of idarubicin (A) before adding NaCl (B) 20 minutes after adding NaCl
daunorubicin hydrochloride : 1×10^{-5} M, NaCl : 0.1 M ,