

## 第 62 回

# ポーラログラフイーおよび電気分析化学討論会 講演要旨集

### < 討論主題 >

「電気化学と数学：いるの？いないの？」

2016 年 11 月 19 日（土）～11 月 21 日（月）

沖縄県宮古島市中央公民館大ホール

© 2016 The Polarographic Society of Japan

本要旨集の内容の一部あるいは全部を無断で複製すると、著作権  
および出版権侵害となることがありますのでご注意ください。

公開日：2016 年 11 月 1 日

# 第 62 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

講演時間は、志方国際メダル受賞講演 40 分，特別講演 30 分，一般講演 15 分  
(特別講演では 5～10 分，一般講演では 3～5 分の質疑応答時間を確保して下さい)

ポスター掲示用のボードサイズは A0 縦長 (縦 119 cm, 横 84 cm)

※ 座長は変更される場合があります

## 1 日目

| 11/19(土)    | 講演番号<br>(座長)  | 講演者                   | 講演タイトル                                            |
|-------------|---------------|-----------------------|---------------------------------------------------|
| 9:00-10:30  | P01-P45<br>奇数 | ポスター講演者一覧参照           | [会場準備等同時進行]                                       |
| 10:30-12:00 | P02-P44<br>偶数 | ポスター講演者一覧参照           |                                                   |
| 12:00-13:00 | 昼 食           |                       |                                                   |
| 13:00-13:30 | S1<br>(前田)    | 加納健司(京大院農)            | 特別講演 電気分析化学と数学 1 「酵素機能電極の電流－電圧曲線から見えるもの」          |
| 13:30-14:00 | S2<br>(前田)    | 樋上照男(信州大理)            | 特別講演 電気分析化学と数学 2 「測定法の開発と数学－温度変調ボルタンメトリーと全反射分光法－」 |
| 14:00-14:30 | S3<br>(前田)    | 大塚利行(神戸大院理)           | 特別講演 電気分析化学と数学 3 「ラプラス変換の電気化学への応用」                |
| 14:30-14:40 | 休 憩           |                       |                                                   |
| 14:40-15:10 | S4<br>(西)     | 北隅優希(京大院農)            | 特別講演 電気分析化学と数学 4 「電気分析化学モデルに適応した数値計算の妥当性」         |
| 15:10-15:40 | S5<br>(西)     | 青木幸一<br>(電気化学博物館)     | 特別講演 電気分析化学と数学 5 「数学に頼ってきたイオンの濃度分布の理解」            |
| 15:40-16:10 | S6<br>(西)     | 垣内 隆(甲南大理工・pH 計測科学ラボ) | 特別講演 電気分析化学と数学 6 「いわゆるネルンスト式についての一考察」             |
| 16:10-16:20 | 休 憩           |                       |                                                   |

|             |            |                                                                                                                                      |                                                             |
|-------------|------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|
| 16:20-16:35 | T01<br>(巽) | ○杉本 悠, 北隅優希, 白井 理, 加納健司(京大院農)                                                                                                        | 直接電子移動型酵素触媒反応の定常ボルタモグラム解析式の再考                               |
| 16:35-16:50 | T02<br>(巽) | ○片倉誠士, 西 直哉, 小林和弥, 天野健一, 作花哲夫(京大院工)                                                                                                  | イオン液体の電気二重層の分子動力学シミュレーションによる解析: 平均場格子ガスモデルはどこまで微分容量を説明しているか |
| 16:50-17:05 | T03<br>(巽) | ○棟安研介 <sup>1</sup> , 福山真央 <sup>2</sup> , 吉田裕美 <sup>1</sup> , 前田耕治 <sup>1</sup> ( <sup>1</sup> 京工織大院工芸科学, <sup>2</sup> 京工織大大学戦略推進機構系) | 経路が異なるイオンと電子の膜透過はいかに共役するか                                   |

## 2 日目

| 11/20(日)    | 講演番号        | 講演者                                                                                                                                         | 講演タイトル                                                                                       |
|-------------|-------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|
| 9:00-9:15   | T04<br>(小山) | ○綾部達也, 相樂隆正(長崎大院工)                                                                                                                          | パーフルオロアルキル部位をもつカチオン種は Nafion 膜中の電気化学反応場のプローブとなり得るか                                           |
| 9:15-9:30   | T05<br>(小山) | ○岩田知也 <sup>1</sup> , 永谷広久 <sup>2</sup> , 大塚利行 <sup>1</sup> ( <sup>1</sup> 神戸大院理, <sup>2</sup> 金沢大院自然)                                       | O/W エマルジョンにおける膜電位感受性色素の界面電位に依存した蛍光スペクトル                                                      |
| 9:30-9:45   | T06<br>(小山) | ○宋 慶盛, 北隅優希, 白井 理, 加納健司(京大院農)                                                                                                               | 直接電子移動型酵素の配向制御解析に及ぼす物質拡散効果の危険性                                                               |
| 9:45-10:00  | T07<br>(小山) | ○Hongqi Xia, Yuki Kitazumi, Osamu Shirai, Kenji Kano (Kyoto Univ.)                                                                          | Direct electron transfer-type H <sub>2</sub> /air biofuel cell operating at room temperature |
| 10:00-10:15 | T08<br>(相樂) | ○阪井研人 <sup>1</sup> , 北隅優希 <sup>1</sup> , 白井 理 <sup>1</sup> , 高木一好 <sup>2</sup> , 加納健司 <sup>1</sup> ( <sup>1</sup> 京大院農, <sup>2</sup> 立命館生命) | 酵素触媒電極反応における直接電子移動型/メディエータ型の判断基準の問題点 — ギ酸脱水素酵素を例として —                                        |
| 10:15-10:30 | T09<br>(相樂) | ○山口拓也, 白井 理, 北隅優希, 加納健司(京大院農)                                                                                                               | 単一チャネル電流の解析による透過イオン選択性の発現機構の解明                                                               |
| 10:30-10:40 | 休 憩         |                                                                                                                                             |                                                                                              |

|             |                                     |                                                                                       |                                                                            |
|-------------|-------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|
| 10:40-10:55 | T10<br>(相樂)                         | ○久保 景, 巽 広輔(信州大理)                                                                     | 液状炭素電極を用いるポーラログラフィー・ドロップノッカーの検討                                            |
| 10:55-11:10 | T11<br>(相樂)                         | ○陳 競鳶 <sup>1</sup> , 青木幸一 <sup>2</sup><br>( <sup>1</sup> 福井大院工, <sup>2</sup> 電気化学博物館) | 参照極の無い無塩ボルタンメトリの展開                                                         |
| 11:10-11:25 | T12<br>(作花)                         | 高野能成, ○白井 理, 北隅優希, 加納健司(京大院農)                                                         | チャンネル模倣モデルセル系を用いた解析結果に基づく神経伝導メカニズムの再構築                                     |
| 11:25-11:40 | T13<br>(作花)                         | 森下 綾, Dung Q. Nguyen, 椎木 弘, ○長岡勉(大阪府大院工)                                              | ITO 電極上での in-situ 熱分解法を用いるバクテリアの新規電気化学的定量法の開発                              |
| 11:40-11:55 | T14<br>(作花)                         | ○芳賀正明, 元山大輔, 吉川開, 小澤寛晃(中央大理工)                                                         | プロトン共役電子移動を示すルテニウム錯体の電極上への積層化とそのエネルギー蓄積デバイスへの応用                            |
| 12:00-13:00 | 昼 食                                 |                                                                                       |                                                                            |
| 13:00-13:45 | 総 会<br>(樋上会長, 巽庶務理事, 白井会計理事)        |                                                                                       |                                                                            |
| 13:45-14:00 | 志方国際メダル受賞式                          |                                                                                       |                                                                            |
| 14:00-14:10 | 休 憩                                 |                                                                                       |                                                                            |
| 14:10-14:50 | J1<br>(樋上)                          | 北條 正司<br>(高知大総合科学系)                                                                   | 志方国際メダル受賞講演 1<br>「非水溶媒および高濃度電解質溶液における特異な溶液内反応の解明」                          |
| 14:50-15:30 | J2<br>(富永)                          | 中嶋 直敏<br>(九大院工)                                                                       | 志方国際メダル受賞講演 2<br>「電気化学および分光電気化学手法によるレドックス生体分子およびナノカーボンの基盤特性解明及びその応用に関する研究」 |
| 15:30-15:40 | 休 憩                                 |                                                                                       |                                                                            |
| 15:40-15:55 | T15<br>(大堺)                         | ○田原弘宣, 岩永幸大, 相樂隆正, 村上裕人(長崎大院工)                                                        | フェロセン-ビオロゲン連結型レドックスイオン液体のエレクトロクロミック特性の評価                                   |
| 15:55-16:10 | T16<br>(大堺)                         | ○安川智之, 居垣雄貴, 水谷文雄(兵庫県大院工)                                                             | 電気化学顕微鏡を用いた拍動する筋管細胞の酸素消費計測                                                 |
| 16:10-16:40 | 学生口頭発表(1名)・ポスター賞発表(5名) 受賞者 3 分間スピーチ |                                                                                       |                                                                            |
| 16:40-17:00 | [片付け(17 時まで厳守)]                     |                                                                                       |                                                                            |



## ポスター

| ポスター番号 | タイトル                                                                                                  | 発表者                                                                                                                                                      | 所属                                                                                                                         |
|--------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| P01    | 溶融 $\text{NaNO}_3$ 中における Ru の酸化還元挙動                                                                   | ○永井崇之 <sup>1</sup> , 岡本芳浩 <sup>2</sup> , 猪瀬毅彦 <sup>3</sup> , 秋山大輔 <sup>4</sup> , 佐藤修彰 <sup>4</sup>                                                       | <sup>1</sup> 日本原子力研究開発機構・核燃料サイクル工学研究所, <sup>2</sup> 日本原子力研究開発機構・物質科学研究センター, <sup>3</sup> 検査開発株式会社, <sup>4</sup> 東北大多元物質科学研 |
| P02    | Brust-Schiffrin 金ナノ粒子合成反応における保護剤及び溶媒の粒子サイズに及ぼす影響                                                      | ○上原章寛 <sup>1</sup> , S.G. Booth <sup>2</sup> , S.Y. Chang <sup>3</sup> , 今井崇人 <sup>4</sup> , S.L.M. Schroeder <sup>3,5</sup> , R.A.W. Dryfe <sup>2</sup> | <sup>1</sup> 京都大原子炉, <sup>2</sup> マンチェスター大, <sup>3</sup> ダイヤモンドライトソース, <sup>4</sup> 龍谷大理工, <sup>5</sup> リーズ大               |
| P03    | 1,2-ジクロロエタン／水界面における有機イオンの標準イオン移動電位の決定および非ボルン型理論による解析                                                  | ○山田晃嘉, 大塚利行                                                                                                                                              | 神戸大院理                                                                                                                      |
| P04    | リン脂質膜透過性試験 (PAMPA) に基づく薬剤の膜への分配係数の評価                                                                  | ○藤井 湧, 大塚利行                                                                                                                                              | 神戸大院理                                                                                                                      |
| P05    | ユビキノンを組み込んだ自己組織化単分子膜修飾電極でのシトクローム c の電子移動反応                                                            | ○山本卓哉, 上木美里, 大塚利行                                                                                                                                        | 神戸大院理                                                                                                                      |
| P06    | DNA アプタマーに結合するシスプラチンの電析によるプロトン触媒還元を利用したセンシング                                                          | ○長谷川倭佳, 有本聡, 下野 健, 吉岡俊彦, 水谷文雄, 安川智之                                                                                                                      | 兵庫県大院物質理学, パナソニック先端研究本部                                                                                                    |
| P07    | Construction and Application of Cell-imprinted Overoxidized Polypyrrole Film Formed on a Microbead    | ○Xueling Shan, Takuya Yamauchi, Sunataro Hosoi, Kaho Ogawa, Hiroshi Shiigi, Tsutomu Nagaoka                                                              | 大阪府大院工                                                                                                                     |
| P08    | Electrochemical characteristics of raspberry-shaped organic/inorganic hybrids for bacterial detection | ○Dung Quang Nguyen, Takamasa Kinoshita, Hiroshi Shiigi, Tsutomu Nagaoka                                                                                  | 大阪府大院工                                                                                                                     |

|     |                                                 |                                                                                |                                                   |
|-----|-------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| P09 | 電解析出した 4 価ウランの状態変化                              | ○大内和希 <sup>1</sup> , 北辻章浩 <sup>1</sup> , 音部治幹 <sup>1</sup> , 木原壯林 <sup>2</sup> | <sup>1</sup> 日本原子力研究開発機構, <sup>2</sup> 京都悠悠化学研究所  |
| P10 | 核酸染色色素の電気化学特性に着目した細菌の定量                         | ○木下隆将, Dung Quang Nguyen, 初岡優, 椎木 弘, 長岡勉                                       | 大阪府大院工                                            |
| P11 | 酸化還元電位差を利用した貴金属のナノ構造化と電気化学応用                    | ○吉田裕武, 梅谷悠暉, 川下俊幸, 小山宗孝                                                        | 京大院工                                              |
| P12 | ケギン型ポリタングステン酸イオンの電気化学的研究3: 量子化学計算に基づいた検討        | 高崎 亜希 <sup>1</sup> , ○枝和男 <sup>1</sup> , 大堺利行 <sup>1</sup> , 中嶋隆人 <sup>2</sup> | <sup>1</sup> 神戸大院理, <sup>2</sup> 理化学研究所 (理研 AICS) |
| P13 | 細菌固定 PEDOT の構造変化に基づいた生物機能に関する考察                 | ○田村拓磨, 富山智大, 村岡 瞳, 椎木弘, 長岡 勉                                                   | 大阪府大院工                                            |
| P14 | 機能性マイクロ粒子の作製と分析化学的応用                            | ○寺部政大, 村上智香, 椎木 弘, 長岡勉                                                         | 大阪府大院工                                            |
| P15 | 多孔質電極合剤層内の有効イオン伝導度・有効電子伝導度のインピーダンス測定による推定の理論的検討 | ○城間 純                                                                          | 産総研                                               |
| P16 | 液状炭素電極を用いる塩化物イオンの実ポテンシャル測定                      | ○佐藤溪太, 巽広輔                                                                     | 信州大理                                              |
| P17 | 二電極式での電気化学測定における安定した酵素電極反応実現のための条件検討            | ○勝辺隆太郎, 北隅優希, 白井 理, 加納健司                                                       | 京大院農                                              |
| P18 | アズレン類の液液界面イオン移動ボルタンメトリー                         | ○矢島敏司, 巽広輔                                                                     | 信州大理                                              |

|     |                                                                                             |                                                                                                                                     |                                                                   |
|-----|---------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
| P19 | ITO 電極上でレドックス活性分子と接合したプルシアンブルー結晶のイオンゲート機能                                                   | ○佐藤弘章, 小澤寛晃, 金井塚克彦, 栗原正人, 芳賀正明                                                                                                      | 中央大院理工, 山形大理                                                      |
| P20 | Close 型バイポーラ電極システムを用いる参照電極の液絡を必要としない多点アンペロメトリック検出法の開発                                       | ○井上(安田)久美, 池川未歩, 伊藤(佐々木)隆広, 伊野浩介, 珠玖仁, 末永智一                                                                                         | 東北大院環境科学                                                          |
| P21 | バイオ LSI を用いたハウレンソウ幼葉の光合成活性及び光合成阻害剤による影響のリアルタイムイメージング                                        | ○杉浦大和 <sup>1</sup> , Ankush Prasad <sup>1</sup> , 井上(安田)久美 <sup>2</sup> , 伊野浩介 <sup>2</sup> , 末永智一 <sup>2</sup> , 葛西重信 <sup>1</sup> | <sup>1</sup> 東北工大院工, <sup>2</sup> 東北大院学環境科学                       |
| P22 | 講演中止                                                                                        |                                                                                                                                     |                                                                   |
| P23 | 水中の金単結晶表面において電位でコントロールされた油滴の変形: ヘキサデカン及び 1,2-ジクロロエタンの挙動                                     | ○相樂隆正, 諸岡哲朗, 河野有映, 吉永優汰                                                                                                             | 長崎大院工                                                             |
| P24 | 高粘度高濃度ビオロゲン溶液における電子ホッピング反応の解析                                                               | ○浦川洸郁, 池田知弥, 田原弘宣, 相樂隆正                                                                                                             | 長崎大院工                                                             |
| P25 | 海洋生態系評価のための微量炭酸系計測システムの開発—標準海水の利用と重金属の濃縮除去                                                  | ○佐藤 縁 <sup>1</sup> , 山本将史 <sup>2</sup> , 辺見彰秀 <sup>3</sup> , 茅根 創 <sup>2</sup>                                                      | <sup>1</sup> 産総研, <sup>2</sup> 東大院理, <sup>3</sup> メビウスアドバンステクノロジー |
| P26 | Dendritic Pt nanofibers formed by the electron transfer at the ionic liquid water interface | ○張 鈺, 西 直哉, 天野健一, 作花哲夫                                                                                                              | 京大院工                                                              |
| P27 | 2 電子反応する 9,10-アントラセンジアミン誘導体のボルタモグラム                                                         | ○西海豊彦, 上岡良輔                                                                                                                         | 福井大院工                                                             |

|     |                                                                  |                                                                               |                                       |
|-----|------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|
| P28 | イオン液体   金電極界面におけるハロゲン化物イオンによる電極の溶出を伴う酸化還元挙動: 電気化学 SPR を用いた研究     | ○宮武宏行, 西 直哉, 天野健一, 作花哲夫                                                       | 京大院工                                  |
| P29 | ZnTiO <sub>3</sub> を使用した色素増感型太陽電池の作製および最適化                       | ○小松真治 <sup>1</sup> , 新熊誠 <sup>2</sup> , 岡庭悠人 <sup>1</sup> , 清田拓也 <sup>2</sup> | <sup>1</sup> 東海大理, <sup>2</sup> 東海大院理 |
| P30 | CoTiO <sub>3</sub> およびポリアニリンを用いた薄膜電極材料の創製および評価                   | ○北 聡司 <sup>1</sup> , 小松真治 <sup>2</sup>                                        | <sup>1</sup> 東海大理, <sup>2</sup> 東海大院理 |
| P31 | イオン液体の界面構造の緩和はリチウムイオン存在下でどう変わるのか?: 電気化学 SPR による構造解析              | ○新井 建, 西 直哉, 片倉誠士, 天野健一, 作花哲夫                                                 | 京大院工                                  |
| P32 | 液中のレーザー誘起プラズマにおける局所熱平衡状態の評価: 原子の励起温度と分子の回転温度の比較検討                | ○本多恭也, 天野健一, 西 直哉, 作花哲夫                                                       | 京大院工                                  |
| P33 | イオン液体   水界面における電子移動により作製する金・ポリチオフェンのヤヌス型コンポジット: 反応中の界面電位制御が与える影響 | ○矢島郁実, 西 直哉, 天野健一, 作花哲夫                                                       | 京大院工                                  |
| P34 | イオン液体界面における金ナノ構造の界面活性能: 分光エリプソメトリーによる評価                          | ○高階広樹, 西 直哉, 天野健一, 作花哲夫                                                       | 京大院工                                  |
| P35 | 電位差測定を用いた異化金属還元細菌の還元機構の解析                                        | ○石木健吾, 椎木弘, 長岡 勉                                                              | 大阪府大院工                                |
| P36 | ビオロゲンメディエーター構造による亜セレン酸電解還元反応の変化                                  | ○村上大昌, 五十川恭平, 今林慎一郎                                                           | 芝浦工大院理工                               |

|     |                                               |                                                                                                                                                       |                                                                                   |
|-----|-----------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| P37 | モデル電極を用いた金属—<br>空気二次電池空気極三相界<br>面の局所反応解析      | 池澤篤憲 <sup>1</sup> , ○宮崎<br>晃平 <sup>1,2</sup> , 福塚友和 <sup>1,2</sup> ,<br>安部武志 <sup>1,2</sup>                                                           | <sup>1</sup> 京大院地球環境, <sup>2</sup> 京大院工                                           |
| P38 | イオン透過と電子透過の共役<br>における電気的中性の破れ                 | ○南井一志 <sup>1</sup> , 棟安<br>研介 <sup>2</sup> , 福山真央 <sup>3</sup> ,<br>前田耕治                                                                              | <sup>1</sup> 京工織大工芸科学, <sup>2</sup> 京工織<br>大院工芸科学, <sup>3</sup> 京工織大大学<br>戦略推進機構系 |
| P39 | イオン性物質のリポソーム膜<br>への吸着・分配—透析膜法に<br>よる解析—       | ○宮城政弘 <sup>1</sup> , 堀貴<br>翔 <sup>2</sup> , 吉田裕美 <sup>2</sup> , 村<br>上宏司 <sup>2</sup> , 大政照政 <sup>2</sup> , 福山真央 <sup>3</sup> , 前田<br>耕治 <sup>2</sup> | <sup>1</sup> 京工織大工芸科学, <sup>2</sup> 京工織<br>大院工芸科学, <sup>3</sup> 京工織大大学<br>戦略推進機構系 |
| P40 | 銀電極を用いる硫化物イオン<br>のフロークーロメトリー定量                | ○長谷部万希 <sup>1</sup> , 澤<br>田真奈美 <sup>2</sup> , 福山真<br>央 <sup>3</sup> , 吉田裕美 <sup>1</sup> , 前<br>田耕治 <sup>1</sup>                                      | <sup>1</sup> 京工織大院工芸科学, <sup>2</sup> 京工<br>織大工芸科学, <sup>3</sup> 京工織大大学<br>戦略推進機構系 |
| P41 | 液液界面薄層電解セルを用<br>いた微量成分の分離・定量                  | ○中村祐依 <sup>1</sup> , 吉田<br>裕美 <sup>1</sup> , 福山真央 <sup>2</sup> ,<br>前田耕治 <sup>1</sup>                                                                 | <sup>1</sup> 京工織大院工芸科学, <sup>2</sup> 京工<br>織大大学戦略推進機構系                            |
| P42 | 講演中止                                          |                                                                                                                                                       |                                                                                   |
| P43 | 多孔電極における電流—電<br>位曲線形状の決定因子に関<br>する考察          | ○西嶋陽之, 寺本晃<br>史, 藤原光希, 今林<br>慎一郎                                                                                                                      | 芝浦工大院理工                                                                           |
| P44 | リチウム 2 次電池の in-situ<br>マルチインピーダンス測定法<br>の開発   | ○青柳重夫 <sup>1</sup> , 福泉<br>敦尚 <sup>1</sup> , 四反田功 <sup>2</sup> ,<br>星芳直 <sup>2</sup> , 板垣昌幸 <sup>2</sup>                                              | <sup>1</sup> 北斗電工, <sup>2</sup> 東京理科大                                             |
| P45 | FAD 依存性グルコース脱水<br>素酵素と電子受容体との反<br>応に及ぼす電解質の影響 | ○安立 翼, 相原和<br>法, 辻村清也                                                                                                                                 | 筑波大院数理物質科学                                                                        |
| P46 | 水系電解液の電気化学的<br>安定性に塩の種類および高<br>濃度化が与える影響      | ○横山悠子, 福塚<br>友和, 宮崎晃平<br>安部武志                                                                                                                         | 京大院工                                                                              |

## 講演要旨集

以下の講演番号順になっております。

**J:志方国際メダル受賞講演 J1-J2**

**S:特別講演 S1-S6**

**T:口頭発表 T01-T16**

**P:ポスター発表 P01-P46**

## J: 志方国際メダル受賞講演 J1-J2

# J1 非水溶媒および高濃度電解質溶液における特異な溶液内反応の解明 ―新しい電解質溶液場の枠組みに向けて

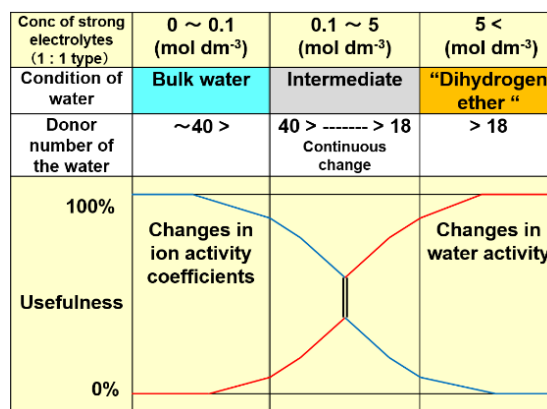
(高知大理) 北條正司 ほうじょう まさし

ポーログラフ法などボルタンメトリーには支持電解質が不可欠である。水溶液中においては、電極反応および溶液内反応に対して特異的な影響を与えにくい  $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KCl}$  などが支持電解質として多用される。しかし、非水溶媒中においては、水溶液中と異なり、支持電解質にアルカリ金属またはアルカリ土類金属イオン（過塩素酸塩  $\text{ClO}_4^-$  等）を用いると、非金属陽イオン（ $\text{R}_4\text{N}^+$ ）を用いた場合と大きく異なる現象がしばしば観測される。その原因として、（１）支持電解質金属イオンの溶媒和状態の変化、（２）溶媒の低誘電率化に伴う金属陽イオン－陰イオン間の静電的相互作用の増大、（３）金属イオンの電極への吸着等の可能性、（４）評価し難い液間電位差の発生、等々が考えられた。しかし、多数の特異な現象を包括的に、相互矛盾をきたすことなく説明するには、これらの要因を考慮するだけでは不十分である。

われわれは、アルカリ金属イオン等と各種陰イオン間の直接的な化学相互作用が特異現象の主原因となる場合が多いとの仮説を立て、この仮説（アルカリ金属イオン等の配位結合性）を実証するために、ポーログラフ法の他に、導電率法、各種の分光法（可視・紫外、NMR, Raman）、反応速度論的手法および理論計算を併用して研究を推進し、目的を果たした。

本講演においては、新しい電解質溶液場の枠組みに向けて（１）非水溶媒中の高次イオン会合と化学反応に対する塩効果の解明、（２）なぜ純金は海水中に溶解するのか？を取り上げる。

非水溶媒中に限らず、水溶液中においても、多量の有機溶媒または濃厚塩を含有するなどにより、水が本来のバルク水としての構造を保持できなくなった場合には、アルコールやエーテル類と同程度の溶媒和力しか持たなくなると提唱した。この説は、濃厚塩共存に伴う溶質（イオンまたは分子）の活量係数の変化だけではなく、溶媒構造の変質に基づく溶媒特性の変化を主張するものであり、ラマン分光法による水構造変化の観測およびハロゲン化アルキル等のソルボリシス反応速度の解析によって実証された。



上記研究の展開中に、逆ミセル微小水滴中に限らずバルク水においても、高濃度の塩類を混合した希硝酸の酸化力発現を見出した。さらに塩化物塩を含有する希硝酸による貴金属類、特に純金の溶解現象の解明を成し遂げた。この研究は、ハロゲン化物が混入した硝酸によるステンレス・スチールの溶解現象解明、高放射性廃液貯蔵槽材料の腐食評価に関する日本原子力研究開発機構との共同研究にも繋がった。さらに強酸性である塩素酸類（ $\text{HXO}_3$ ）の酸化力発現機構を明らかにし、現在は低濃度の過酸化水素水（ $\text{H}_2\text{O}_2$ ）の酸化力を利用した純金の溶解現象を検討しているところである。



# J2 電気化学および分光電気化学手法による レドックス生体分子およびナノカーボンの基盤 特性解明及びその応用に関する研究

なかしまなおとし  
(九大院工) 中嶋 直敏

## 1. レドックス膜タンパク質およびフラーレンの電子移動を可能とした分子膜インターフェースのデザイン、創成

生体において、細胞二分子膜構造は“電子移動インターフェース”として機能している。研究では、生体細胞膜と類似の構造をもつ分子超薄膜を素材とした多彩な超分子システムを電極上で設計・構築し、電気化学的手法を駆使し、それらの電子機能およびその制御に関する独創的な研究を世界に先駆けて行った。ここでは、電気化学および分光電気化学手法を駆使して、レドックス膜タンパク質、チトクローム酸化酵素、チトクローム c, フェリチンなどを電極上の分子膜に組み込み、その電子機能を明らかにした。<sup>1-7</sup>

## 2. 単層カーボンナノチューブ(SWNT)の正確な電子準位の決定

SWNT は、巻き方((n,m)で表示)により、電子準位が異なり、それらの正確な電子準位決定は、CNT 化学の基盤をなす重要な課題であった。しかしながら、これまで SWNT の正確な電子準位を決定する手法」に関してはまったく未開拓であった分光電気化学的手法で、SWNT の正確な電子準位の決定に世界で初めて成功した。この成果を基に、構造が異なるすべての SWNT の電子準位を決定する経験式を導き出した。さらに SWNT に室温でトリオンが存在することを見出した。<sup>8-15</sup>

## 3. カーボンナノチューブ(CNT)を素材とする次世代の無加湿作動超高耐久性燃料電池の開発

高耐久性+高性能+低コストを満たす革新的燃料電池の開発は、次世代エネルギー源として喫緊の課題であり、固体高分子型燃料電池(PEFC)は、その代表の1つである。研究では、CNT を素材とする次世代燃料電池へのパラダイムシフトを目的として、高分子電解質型の超高耐久性燃料電池を開発した。具体的に、高分子被覆 CNT を素材とする無加湿で作動する実用化レベルの次世代の高性能燃料電池を開発した。この燃料電池触媒は、従来の燃料電池と比較して、約 100 倍以上の耐久性があった。また Pt の大幅削減が可能であった。<sup>16-26</sup>

文献 いずれも著者は N. Nakashima et al.

(1) *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 3043; (2) *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, 2671; (3) *Anal. Chem.*, **1999**, 71, 2790; (4) *Chem. Eur. J.*, **2001**, 7, 1766; (5) *Chem. Eur. J.*, **2002**, 8, 1641; (6) *J. Phys. Chem. B*, **2002**, 106, 3523; (7) *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 7754; (8) *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 5435; (9) *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 7655; (10) *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 13072; (11) *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 14461; (12) *Scientific Reports*, **2013**, 3, article no.2959; (13) *Nanoscale*, **2014**, 6, 12798; (14) *Scientific Reports*, **2016**, 6, art no.28393; (15) *J. Phys. Chem. C*, **2016**, 120, 15632; (16) *Small*, **2009**, 5, 735; (17) *Carbon*, **2009**, 47, 3227; (18) *Adv. Mater.*, **2013**, 25, 1666; (19) *Scientific Reports*, **2013**, 3, art. no. 1764; (20) *Scientific Reports*, **2014**, 4, art no.6295; (21) *ChemCatChem*, **2014**, 6, 567; (22) *Sci. Rep.*, **2015**, 5, article no. 12236; (23) *Scientific Reports*, **2015**, 5, art no. 16711; (24) *Scientific Report*, **2016**, 6, art no. 21314; (25) *ChemCatChem*, **2016**, 8, 600; (26) *ChemCatChem*, **2016**, 8, 268-275.

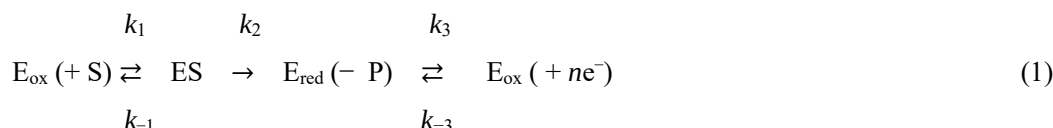
## S: 特別講演 S1-S6

# S1 酵素機能電極の電流－電圧曲線から見えるもの

かのうけんじ  
加納健司\*

(\*京大院農)

酸化還元酵素反応と酵素(E)の直接電子移動(DET)型電極反応を共役させた反応は、E の 2 つの基質(S)の一方を電極に置き換えた電極反応である。この全過程は、①基質の拡散、②酵素触媒反応、③ E の電極反応の 3 つに分けられ、これらの因子が電流－電圧曲線を決定する。このうち、②と③は相互に関係し、(S を還元剤とした) 反応スキームを以下のように書くとき、



全体の定常反応速度定数  $k_{enz}$  は次のように表される。

$$\frac{1}{k_{enz}} = \frac{1}{K_1 k_2} + \frac{1}{k_2} + \frac{1}{K_1 k_2 K_3} + \frac{1}{k_3} \quad (2) \quad \left[ \text{可逆電極反応の場合: } \frac{1}{k_{enz,rev}} = \frac{1}{K_1 k_2} + \frac{1}{k_2} + \frac{1}{K_1 k_2 \eta_3} \right]$$

$E_{ox}$ : 酸化型 E,  $ES$ : ES 複合体,  $E_{red}$ : 還元型 E,  $k_n$ : 矢印の反応過程の一次反応速度定数 ( $k_1 = k_1' c_S$ :

$k_1'$ :  $E_{ox} + S \rightarrow ES$  の二次反応速度定数,  $c_S$ : 基質濃度),  $K_1 = \frac{c_{ES}}{c_{E_{ox}} c_S} = \frac{k_1 c_S}{k_{-1} + k_2} \left( = \frac{k_1 c_S}{k_{-1}} \right)$ ,  $K_3 = \frac{c_{E_{ox}}}{c_{E_{red}}} = \frac{k_3}{k_{-3}}$ ,

$$\eta_3 = \exp \left[ \frac{n_E F (E - E_E^0)}{RT} \right]. \quad \text{①の過程の速度定数を } k_d \text{ とすると全反応速度定数 } k \text{ は } \frac{1}{k} = \frac{1}{k_d} + \frac{1}{k_{enz}} \text{ と}$$

なる。これが DET 型触媒反応の定常電流－電圧曲線の基本式となる。 $k_d$  は掃引速度  $v$  や回転速度  $\omega$  に依存するのに対し  $k_{enz}$  はそれらに依存しないので、 $k_d$  と  $k_{enz}$  を分離評価できる。限界電流領域 ( $K_3 \rightarrow \infty$ ) では  $\frac{1}{k_{enz, K_3 \rightarrow \infty}} = \frac{1}{K_1 k_2} + \frac{1}{k_2}$  となり  $c_S$  依存性を表す。式(2)の右辺第 3, 第 4 項はシグモ

イダルな形を決める。 $K_1 \rightarrow \infty$ ,  $K_3 \rightarrow \infty$  では  $\frac{1}{k_{enz, K_1, K_3 \rightarrow \infty}} = \frac{1}{k_2} + \frac{1}{k_3}$  となる。このように、適切な

条件設定の下で測定した電流－電圧曲線から、各速度定数を求めることができる。

定常限界電流は本来電位  $E$  に依存しないが、現実にはしばしば  $E$  とともに直線的に増加する現象(残余増加現象)が観測される。これについては Léger らがランダム配向モデルで説明した[1]。つまり、ランダム配向により酵素の酸化還元活性中心と電極間の距離に分布ができ、結果として長距離電子移動速度定数にも分布ができる。これが原因で残余増加現象を説明した。この考えを発展させると、電流－電圧曲線解析から、酵素の配向についてもある程度まで議論できる。

DET 反応は平面的な電極では観測されにくいのに対し、多孔質電極では観測されやすい。この現象を説明するために、2 つの要因を想定した；1) 多孔質面での電気二重層の不均質化による局部的反応速度定数の増加、2) 多孔質孔の曲率効果による内部 E の長距離電子移動速度定数の増加。詳細な計算結果と実測値の対応から 2) が支配的であることがわかった。この考えに立脚し、新たな酵素機能電極設計を行ったところ、期待した結果が得られた。その他、電極表面での静電相互作用や電気二重層の電場が  $E$  に及ぼす効果等も考えると、現実の DET 型触媒反応をかなり深く理解できる。

[1] C. Léger et al., *J. Phys. Chem. B*, **106**, 13058–13063 (2002).

## S2 測定法の開発と数学 — 温度変調ボルタンメトリーと全反射分光法 —

ひのうえてるお

(信州大理) 樋上照男

【緒言】研究者独自の測定法を開発するとき、測定装置の機械的部分や入出力信号処理回路を作製することはそれほど難しいことではない。各部分や回路は既に市販されているものを利用すればよいし、少し難しいところは機械工作や回路設計の熟練者に相談して自分で作製すればよいからである。しかし、その測定装置から得られる信号の定量的解析はそれほど容易ではない。ここでは演者らが開発した2つの測定法、温度変調ボルタンメトリーと全反射分光法について、その解析法と問題点を述べる。

### 温度変調ボルタンメトリー (Thermal Modulation Voltammetry, TMV)

演者らが開発した TMV は、通常の固体電極を用いるボルタンメトリーにも液液界面を用いるボルタンメトリーにも応用できる測定法で、物理化学的な応用では電子移動やイオン移動の標準エントロピー変化の測定が可能である。一方、分析化学的には高感度定量法への可能性をもつ。TM ボルタモグラムは、基本的には温度  $T + \Delta T$  ( $\Delta T \ll T$ ) と温度  $T$  で測定される定常ボルタモグラムの差である。TM ボルタモグラムの理論式から、単純で可逆な電極反応 ( $\text{Ox} + ne^- \rightarrow \text{Red}$ ) の標準エントロピー変化,  $\Delta S^\circ$  は、

$$\Delta S^\circ = \frac{2RT}{D_{\text{Ox}}} \times \left( \frac{dD_{\text{Ox}}}{dT} \right) \times \left( \frac{\Delta T_{\text{diff}}}{\Delta T_{\text{int}}} \right) \times \left[ 1 - 2 \left( \frac{\Delta I_{E_{1/2}}}{\Delta I_{ss}} \right) \right] \quad (1)$$

となる。この式において、理論的に見積もり難い項は  $(\Delta T_{\text{diff}} / \Delta T_{\text{int}})$ , すなわち、拡散層と界面での温度変調幅の比である。現在、標準エントロピー変化が既知の物質を用いることによりこの項を実験的に求め、その値を用いて未知の物質の  $\Delta S^\circ$  を求めているが、これらの温度変調幅は一次元の熱拡散方程式によって計算で求めることができる。これについて具体的に述べるとともに測定値との比較を議論する。

### 全反射分光法 (Attenuated Total Reflection, ATR)

ガラス-溶液界面に吸着した吸光種の濃度分布  $c(x)$  ( $x=0$  は界面で溶液の沖合が正方向) が存在すれば、その吸光種と界面に生じるエバネセント波の相互作用,  $P$  は

$$P = S\varepsilon \int_0^\infty c(x) \exp(-x/d_p) \quad (2)$$

で表される。この式は、 $P$  は  $(1/d_p)$  をパラメーターするときの  $c(x)$  のラプラス変換であることを示す。ただし、 $S$  は界面を構成するガラスと溶液の光学定数から計算できる感度ファクター、 $\varepsilon$  はモル吸光係数である。従って、入射角を変化させて侵入の深さ  $d_p$  を変化させ、 $1/d_p$  の関数として  $P(1/d_p)$  を測定すれば、逆ラプラス変換によって  $c(x)$  を求めることが可能である。この可能性について、2, 3 の例を挙げて述べる。

# S3 ラプラス変換の電気化学への応用

(神戸大院理) <sup>おおさかい としゆき</sup> 大 塚 利 行

ラプラス変換 (Laplace transform) は、フランスの数学者・物理学者・天文学者、ピエール＝シモン・ラプラス (1749–1827) が最初に提唱したとされる積分変換法である。微分や積分を含む関数を、簡単な代数関数に変換できるため、微分方程式を解く便利なツールとして、電子回路の過渡応答や安定性の解析などに広く用いられてきた。

電気化学へのラプラス変換の最初の適用例は、Koutecký と Brdička によるポーラログラフィーの kinetic current の理論[1]である。ピルビン酸のような弱酸 (HA) は溶液中に A<sup>-</sup> と HA の二種の還元種が存在し、二段のポーラログラフ波を与える。両波高の和は弱酸の分析濃度に比例するが、HA の還元による第一波の波高は、溶液内の HA の平衡濃度から見積もった限界電流値よりも大きくなる。これは溶液中の A<sup>-</sup> + H<sup>+</sup> → HA の再結合反応によるものであり、電流の増加分 ( $I_k$ ) を kinetic current (反応電流) と呼ぶ。Koutecký と Brdička は、この化学反応をとまなう複雑な拡散問題を、ラプラス変換を用いてみごとに解いてみせた (原著[1]または高橋の解説[2]を参照)。

変数  $t$  の関数  $F(t)$  のラプラス変換は、次式で定義される。

$$\mathcal{L}\{F(t)\} = \int_0^{\infty} F(t) \exp(-st) dt$$

変換された後の関数  $\mathcal{L}\{F(t)\}$  は、もはや  $t$  の関数ではなくなり、別の変数  $s$  (複素数) の関数となる。変換前の原関数  $F(t)$  と変換後の像関数  $f(s)$  との間には一対一対応の関係があるので、逆ラプラス変換を施すことによって、 $f(s)$  を  $F(t)$  に戻すことができる。

本講演では、平板電極上の単純な電極反応 ( $O + ne^- \rightarrow R$ ) について、ラプラス変換を用いる拡散方程式の解法を紹介する。拡散方程式は、 $t$  と電極からの距離 ( $x$ ) の関数である O や R の濃度  $c(x, t)$  に関する偏微分方程式である。 $c(x, t)$  が  $t$  の関数のままだと、この偏微分方程式は解けないが、拡散方程式にラプラス変換を施してやると、 $s$  についての比較的簡単な代数方程式に変換できる。そして、ラプラス変換された濃度  $\bar{c}(x, s)$  の式が得られるので、ラプラス逆変換により  $c(x, t)$  が求まり、これに  $x = 0$  を代入すると表面濃度  $c(0, t)$  が求まる。このようにして導いた表面濃度の式とネルンスト式を連立させれば、可逆系での電流-時間曲線や電流-電位曲線が求まる。

このようにラプラス変換は、電極反応の拡散問題を解くための強力なツールであり、電気化学の学問的基盤の確立に多大な貢献を成してきた。また、個々の研究の測定系の解析においても有効に利用された。なお、本講演の詳細を会誌に拙文[3]としてまとめたので、ご一読いただければ幸いである。

[1] J. Koutecký and R. Brdička, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **12**, 337 (1947). [2] 高橋玲爾, *Rev. Polarogr.*, **4**, 54 (1956). [3] 大塚利行, *Rev. Polarogr.*, **62**, 109 (2016).

## 数値計算の妥当性

(京大院農) きたずみ ゆうき  
北隅 優希

【緒言】 電気分析化学における種々の物理現象はそれらの基礎方程式に基づいて数式的に表現することができる。しかしながら、実際の反応系は複雑で、解析解は極端に単純化した場合にのみ得られる。解析解が得られない場合には数值的に解くことになるが、モデルに不具合があっても数値解は得られてしまう。そのため、結果の解釈には注意を要する。今回、モデル設計の不十分さのために生じた数値計算の結果について紹介しモデルの妥当性について論じる。

【酵素電極反応】 溶液中の低分子酸化還元物質(メディエーター)により共役した酸化還元酵素反応と微小電極反応について考える。酵素反応が極めて早いならば、基質の輸送をメディエーターの輸送に変換でき、基質が微小電極と直接反応しているかのような、基質の拡散に由来する定常電流が得られる。電極反応を Butler-Volmer 式で、溶液内酵素反応を Ping Pong BiBi 機構を仮定し定常状態近似を用いて、この酵素電極反応を表現した(モデル 1)。また、定常状態近似に依らず酵素反応の速度式をすべて連立して表現した(モデル 2)。アンペロメトリーのシミュレーション結果を吟味したところ、電極で再生したメディエーターと基質の反応する領域が時間とともに徐々に広がる状況が描き出された。計算結果が定常状態の仮定と矛盾することから、モデル 1 はこの系を適切に表現できていないことは明らかである。

【電気毛管曲線】 電極表面における酸化還元活性イオンの吸着を考えるため、静電相互作用を考慮してイオンの吸着エネルギーの電位依存性を定式化した。吸着面の電位は電極電位と溶液電位の間にありと考えるので、相間電位差を線形に分割することで算出した(モデル 3)。また、吸着したイオンの量、吸着面の位置と誘電率、Gouy-Chapmann 理論と電気的中性則を考慮し相間電位差に基づいて再帰的に吸着面の電位を算出した(モデル 4)。これらのモデルに基づいてイオンの吸着量の電位依存性を算出した。非分極性の界面の電気毛管方程式に基づいて、電位で積分することにより電気毛管曲線を描いた。さらに、描かれた電気毛管曲線の濃度依存性から、イオンの吸着量を再び算出した。その値はモデル 3 では、電気毛管曲線の算出に使用したイオンの吸着量と一致しなかった。一方、モデル 4 は算出に使用したイオンの吸着量が得られた。熱力学方程式から期待される関係をよく満たすという点で、モデル 4 はより妥当であると考えられる。

# S5 電気分析化学と数学 5 「数学に頼って きたイオンの濃度分布の理解」

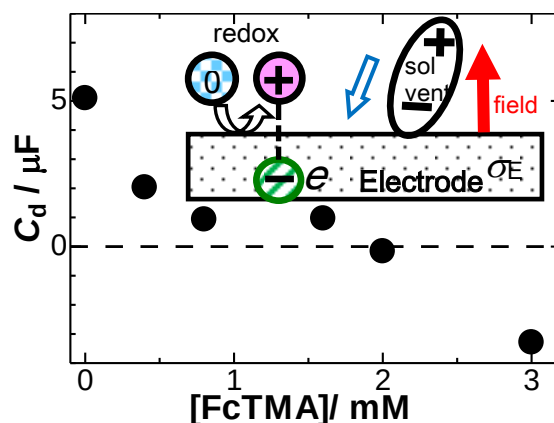
(電気化学博物館) 青木 <sup>あおき</sup> 幸一 <sup>こういち</sup>

【緒言】電気化学者にとって数学は、関係を定量的に表現し、解釈法を与えてくれる。しかし、数学による結果だけに目を止めると、実験と離れることがある。その道筋である数学的操作を、批判的に追従することがは少ないからである。道筋に注目すると、実験の目の付け所が見えてくる。この考えの下で、Gouy-Chapman 理論(GC)の基になる Poisson 式+Nernst-Planck 式(PNP)の実験との違いについて述べる。

物質の流れを、濃度勾配による拡散流とクーロン力による流れの和で表したものが、Nernst-Planck 式である。それを連続式と Poisson 式との組み合わせにより、濃度を求める。それを平衡状態で解いた結果が GC である。PNP は点電荷を仮定するので、界面のように電荷が集中する所では成り立たない。さらにバルクの相互作用を含んだ  $\epsilon$  を用いるので、界面で成立しにくい。その問題点を i) 実験結果によって説明する。それから派生する ii) 二重層容量の破壊測定の問題、iii) PNP によるイオン伝導速度無限大となる問題について、数学を展開する。

【結果】電気化学測定される二重層容量の値はイオン分布でなく、Helmholtz 層の性質である。その理論は、ほとんど発展していない。静電容量の定義( $q = CV$ )によると、測定量である交流電流  $dq/dt = C(dV/dt) + V(dC/dt)$  は、1 項目が虚数部、2 項目は実数部となるから、 $dC/dt \neq 0$  ならば、等価回路は静電容量と抵抗の並列結合になる。Pt 電極における水溶液の塩濃度と直流電位を変えた測定より、 $C$  は  $f^\lambda$  ( $f$  は数値、 $\lambda$  は 0.1 程度) に比例した。塩濃度が 0.05 mM 以下で、わずかに直流電位依存性が出た。水分子が電極表面上で電場配向するエネルギーは、水分子間相互作用の 10% 以下であるため、Boltzmann 平衡によると、数 mM に相当する水分子しか配向しない。だから電極活物質が  $C$  を変える可能性がある。拡散律速電流を差し引いたインピーダンスは、活物質濃度が上がるにつれ、 $C$  が負の値まで下がった。電極反応で生成する電荷が与える実電場は、電場による溶媒の配向方向と逆だからである (図)。

GC は平衡状態における PNP 論であるが、交流をかけた測定論に展開してみた。インピーダンスは近似的に  $C$  と溶液抵抗の和になったが、交流情報の伝達速度は無限大だった。現実を表現できていない理由は、PNP が拡散に基づいていることによる。PNP に記憶を考慮すると、波動性を含む形となり、有限のイオン伝導速度が現れた。



## S 6 いわゆるネルンスト式についての一考察

(甲南大学・pH計測科学ラボ) <sup>かきうち</sup>垣内 <sup>たかし</sup>隆

「ネルンスト式は電気化学の基礎である」と聞いて違和感を覚える人はあまり居ないだろう。それくらいによく知られているし、大事な式であると思われる。にもかかわらず、それがどんな式なのかというと、人によって言うことが違う。本によって書かれていることが違う。

よく見かけるのは、次のようなタイプである。二つの酸化還元対、 $\text{Ox}_1/\text{Rd}_1$  と  $\text{Ox}_2/\text{Rd}_2$  からなる酸化還元反応  $\text{Ox}_1 + \text{Rd}_2 \rightleftharpoons \text{Rd}_1 + \text{Ox}_2$  のギブズエネルギー変化  $\Delta G$  とこれら酸化還元対を電池を構成する電極と組み合わせて作った電池の端子間電圧  $E$  を  $E = -\Delta G/(nF)$  で関係づける。 $\Delta G$  をこの酸化還元反応の標準ギブズエネルギー  $\Delta G^\circ$  と反応商  $Q = a_{\text{Ox}_1} a_{\text{Rd}_2} / (a_{\text{Rd}_1} a_{\text{Ox}_2})$  を使って書くことにより次式を得る。

$$E = E^\circ + (RT/(nF)) \ln \left[ a_{\text{Ox}_1} a_{\text{Rd}_2} / (a_{\text{Rd}_1} a_{\text{Ox}_2}) \right] \quad (1)$$

ここで、 $E^\circ = -\Delta G^\circ/(nF)$  は標準電位、 $a_i$  は化学種  $i$  の活量である。これをネルンスト式だという本はかなり多い。これより、さらに、片方の電極が標準水素電極であるとき

$$E = E^\circ + (RT/(nF)) \ln (a_{\text{Ox}}/a_{\text{Rd}}) \quad (2)$$

と書き、おまけのように、これもまたネルンスト式と称する、という [1,2]。

Nernst が 1889 年に提案したのは、金属電極とそのイオンを含む溶液との間の相間電位差（内部電位差） $\Delta\phi$  が次式で与えられるというものであった [3]。

$$\Delta\phi = (1/nF) \ln(P/p) \quad (3)$$

ここで  $P$  は金属が金属イオンとなって溶液中に溶けていく時の圧力に相当する電離溶圧と呼ばれる量であり、 $p$  は  $\text{M}^+$  の浸透圧である。後者に van't Hoff の  $p = c_{\text{Ox}} RT$  を使えば、 $\Delta\phi = (RT/nF) \ln(P/cc_{\text{Ox}})$  となる。この式をより一般化して、半電池反応  $\text{Ox}^z + ne^- \rightleftharpoons \text{Rd}^{(z-n)}$  が平衡にあると考え

$$\Delta\phi = \Delta\phi^\circ + (RT/nF) \ln (a_{\text{Ox}}/a_{\text{Rd}}) \quad (4)$$

これをネルンスト式とする。これが二つ目のパターンである。電池を構成する両方の電極それぞれに、この表式を使えば、(1) 式を導くこともできる [4,5]。

この二つのパターンは、どちらも、合理的だと思うかもしれない。だが、大丈夫か？ 熱力学的平衡を考えて得たとされる (2) 式あるいは (4) 式を使えば、単独イオン活量を実験的に得ることができてしまう。しかし、単独イオン活量は熱力学の埒外の概念であるはずなので、それが無葛藤で熱力学的に得られるというのは、どこかでだまされている。「実際には液間電位差があるので…」と後付けで言うのは、建前と本音を使い分ける政治家のような話だ。また、ネルンストの元々の式の濃度がいつの間にか、するっと活量に置き換えられている。これは、解釈改憲のような仕業である。いつ、どこで、誰が、何のために置き換えたのか、気にならないか？

もちろん、この論理のずるさは数学以前の問題である。「平衡電気化学」という言葉に論理矛盾がある。それについて論じる。(上記で慣用の記号の説明は一部省略した。)

### 参考文献

1. A. J. Bard, L. R. Faulkner, "Electrochemical Methods," 2nd ed., John Wiley, New York (2001).
2. A. J. Bard, G. Inzelt, F. Scholz, "Electrochemical Dictionary," Springer, Berlin (2008).
3. W. Nernst, Z. phys. Chem., 8. 129-181 (1889).
4. 玉虫伶太「電気化学」東京化学同人, (1967).
5. D. J. G. Ives, G. J. Janz, "Reference Electrodes," Academic Press, New York (1961).



**T: 一般講演・口頭発表 T01-T16**

# 直接電子移動型酵素触媒反応の定常ボルタモグラム解析式の再考

(京大院農) すぎもと ゆう きたずみゆう き しらい おさむ か の う けん じ  
○杉本 悠・北隅優希・白井 理・加納健司

## 【緒言】

直接電子移動 (DET) 型酵素触媒反応の定常状態ボルタモグラムの解析式には、ES を考慮した解析式(図 1 (1))と、基質大過剰を仮定し、ES を考慮しない解析式(図

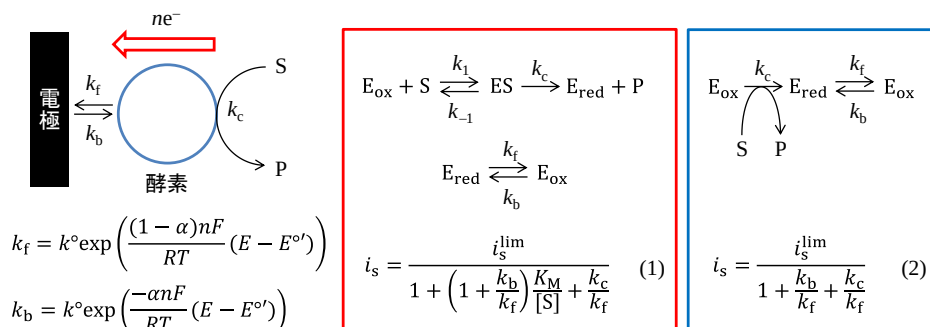


図 1. 定常状態ボルタモグラム解析式

1 (2))の 2 つが存在する。近年、定常状態ボルタモグラムの解析には(2)が主に用いられているが、使用者が(1)と(2)の違いを理解しているとは言い難い。そこで今一度(1)、(2)の計算結果を比較し、これらの違いを明確に示すことを目的とする。

## 【結果と考察】

(1)において  $K_M \ll [S]$  として計算を行った場合、 $k_c/k^\circ \geq 10$  の場合には(2)と一致するが、 $k_c/k^\circ < 1$  の場合には大きな違いが生じる(図 2)。(1)の場合、 $k_c/k^\circ$  が小さくなるにつれて触媒電流の立ち上がり位置が  $E^\circ$  よりも大きく負側へシフトし、 $i_s^{lim}$  もより負電位側で得られる。(2)の場合、 $k_c/k^\circ$  が小さくなるとその形が変化しなくなる。これは ES が電気化学的に不活性であることに起因している。ES を考慮した場合、ほとんどの  $E_{ox}$  が ES に変換されるため  $E_{ox}$  濃度がほぼゼロとなる。これは基質反応位置と電極反応位置が同一であるモデル(活性中心が 1 つ)と考えられる。このとき電極では前向き(酸化)反応が支配的になり、 $k_c/k^\circ$  の減少( $k^\circ$  の増加)とともに触媒電流の立ち上がりが負側へシフトする。一方、ES を考慮しない場合、すべての酵素が電気化学的に活性であり、 $k_c/k^\circ$  が小さい時には電極反応が支配的になる。現在見つかっている DET 型酵素は基質反応位置と電極反応位置が異なっているため、ES の形成は無いと仮定してその定常状態ボルタモグラムの解析には(2)を用いる、ということを使用者は理解すべきである。なお、この場合の  $k_c$  は分子内電子移動速度定数を意味する。

一方、電気化学的に不活性な ES の形成を仮定した場合には(1)を用いる。(1)は基質濃度依存性を調べることができる。 $k_c/k^\circ > 10$  の場合には(1)と(2)が一致すること(図 2)から予想される通り、(1)は極低濃度( $[S] \cong K_M$ )まで基質濃度依存性を示さない。しかし  $k_c/k^\circ = 0.01$  の場合、基質濃度が減少するにつれて触媒電流の立ち上がり位置が正側へシフトする。このことを利用して、定常状態ボルタモグラムから ES の存在を証明できる可能性がある。

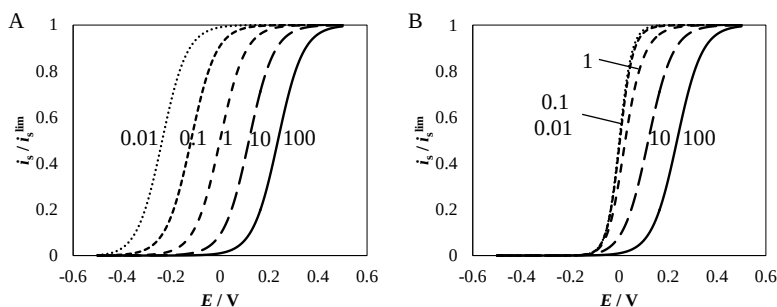


図 2. (A)  $K_M \ll [S]$  とした(1)による計算結果と、(B) (2)による計算結果 ( $E^\circ = 0$  V、 $k_c/k^\circ$  の値は図中に示す)

# T02 イオン液体の電気二重層の分子動力学シミュレーションによる解析：平均場格子ガスモデルはどこまで微分容量を説明しているか

(京大院工) <sup>かたくらせいじ</sup>○片倉誠士・<sup>にし</sup>西 <sup>なおや</sup>直哉・<sup>こばやしかずや</sup>小林和弥・<sup>あまのけんいち</sup>天野健一・<sup>さつかてつお</sup>作花哲夫

【緒言】イオン液体(ILs)はその優れた物性から、電気化学デバイスの電解液としての応用が期待されており、電気二重層(EDL)構造の解明が求められている。Kornyshev は平均場格子ガスモデルを用いて、ILs 構成イオンの排除体積効果を組み込んだ EDL 理論を構築した<sup>[1]</sup>。同理論からは ILs の EDL の微分容量( $C_d$ )は電位の絶対値が増加するに従って低下する電位依存性を示す(Camel 型の電位- $C_d$  曲線)ことが導かれる。その後、同様の電位依存性は実験<sup>[2]</sup>や分子動力学シミュレーション<sup>[3,4]</sup> (MD)によっても見出されており、イオン液体の EDL 構造は明らかにされつつある。MD はイオンの非対称で複雑な構造を力場に組み込んだ上で EDL 構造を調べることができる。一方、平均場格子ガスモデルはイオンが格子を占有するという形で EDL 構造を単純化して表現している。本研究では MD の結果を同モデルと対比することで、格子ガスモデルのように単純化できる要素とイオン構造が影響を与える要素に分離して MD の結果を考察することを狙った。

【計算機実験】DL\_POLY を用いて Tributylmethylammonium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide ( $[N_{1444}^+][C_1C_1N^-]$ ) | graphene 電極界面の MD を行った。得られた軌跡を解析し、電極からの距離  $z$  に対する電位分布  $\phi(z)$  を求め、界面電位差  $\Delta\phi$  と電極表面電荷密度  $\sigma_{\text{elec}}$  の関係から各電位での微分容量  $C_d$  を求めた。また、界面第一層のイオンのみを抽出してその配向を解析した。

【結果と考察】得られた  $C_d$  は  $\Delta\phi \sim 0, 1 \text{ V}$  において 2 つの極大を有する Camel 型の電位依存性を示し、平均場格子ガスモデルが予測する結果と類似していた。しかし、同モデルから導出される  $C_d$  の式において、 $C_d$  が極大を示す電位は MD より 1 桁小さく、また  $C_d$  は  $|\Delta\phi|$  の増加に伴って MD より急激に低下するため、うまくモデルフィッティングさせることはできなかった。 $C_d$  の電位依存性の観点からは、同モデルと MD の電位スケールには乖離があると考えられる。電位のスケールが乖離していることを仮定し、電位スケールパラメータを導入してモデルフィッティングを行ったところ、概ね MD の結果に一致させることができた。MD と同モデルの電位スケールの違いは検討されるべき課題だが、各電位におけるイオンの分布の変化をイオンの入れ替わり(占有する格子の交換)に単純化しても、 $C_d$  の電位依存性を概ね説明できる可能性がある。また、フィッティングは  $\Delta\phi > -2 \text{ V}$  では良く一致したのに対し、 $\Delta\phi < -2 \text{ V}$  では MD の結果が理論予測を系統的に上回った。各電位における界面第一層を構成するカチオン／アニオンの配向分布を調べたところ、 $\Delta\phi \sim -2 \text{ V}$  は、電位を負にするに伴って  $N_{1444}^+$  が表面密度を増加させるように配向変化し始める電位に対応していた。このような配向変化はイオン構造が非対称であるため生じ、平均場格子ガスモデルでは考慮されない  $C_d$  への寄与である。一方、正電位側でのアニオンの配向変化は系統的な  $C_d$  のずれを生じなかった。これは第二層のカチオンのブチル基が第一層に挿入しているため、挿入しているブチル基の数が増減することでアニオンの配向変化による  $C_d$  への寄与を弱めていると考えられる。このようにイオンの配向変化が  $C_d$  に与える影響は対イオンの構造にも左右されており、カチオン／アニオンの構造と組み合わせの両方が  $C_d$  の電位依存性を決定づける重要な要因であることが示唆された。

[1] Kornyshev, A. A. *J. Phys. Chem. B* **2007**, 111, 5545.

[3] Vatamanu, J. et al. *J. Phys. Chem. B* **2011**, 115, 3073.

[2] Nishi, N. et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, 17, 5219.

[4] 片倉ら *Rev. Polarogr.* **2015**, 61, 281 (学会要旨).

# T03 経路が異なるイオンと電子の膜透過はいかに共役するか

(京工繊大院工芸科学<sup>1</sup>、京工繊大大学戦略推進機構系<sup>2</sup>)

○棟安研介<sup>1</sup>、<sup>むねやすけんすけ</sup>福山真央<sup>2</sup>、<sup>ふくやま ま お</sup>吉田裕美<sup>1</sup>、<sup>よしだ ゆ み</sup>前田耕治<sup>1</sup>、<sup>まえだ こう じ</sup>

【緒言】生体の電子伝達系では、プロトンの膜透過を伴うエネルギー変換と電子の膜透過を伴う呼吸反応を制御する。生体膜ではイオン透過サイトと電子透過サイトが同一膜内で分離しており、この場合、膜内外の水相の電気的中性を保つように両電荷の膜透過が共役し、その速度を決定すると考えられる。本研究では、両サイトを模擬した水相 | 有機相 | 水相 (W|O|W) の液膜系を用いて、イオン透過と電子透過の個別の膜透過ボルタモグラムから両者が共役する膜電位と共役速度を予測し、実際の共役系での膜電位および放電電流と比較し、共役条件の妥当性を評価した。

【実験】Fig.1 のようなセルを用いて、イオン移動系の W1 に tetraethylammonium chloride (TEACl)、O1 に TEA<sup>+</sup> の tetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]borate (TFPB) 塩を加え、電子移動系の W1' に [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> の塩、O2 に 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (TCNQ) と TCNQ<sup>•-</sup>、W2 に [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> の塩を加えた。また、W に 0.1 M MgSO<sub>4</sub>、O に 0.1 M tetrapentylammonium イオンの TFPB 塩を支持塩として加えた。有機溶媒として nitrobenzene を用いた。各水相に銀塩化銀電極を設置し、W1 | O1 | W2 系でのイオンの膜透過と W1' | O2 | W2 系での電子の膜透過に対応するボルタモグラムを別々に記録し、イオン透過の正電流と電子透過の負電流が等しくなる共役膜電位を予想した。次に、両系を短絡することで、イオン透過と電子透過を共役させ、自発的に進行させた。その際、W1 (W1') - W2 間の膜電位の時間変化と放電電流を測定し、ボルタモグラムで予測した値と比較した。また、移動イオンを K<sup>+</sup> に変え、同様の測定を行った。

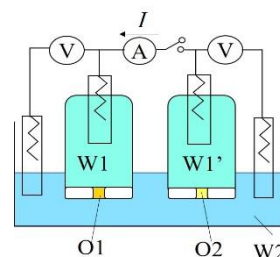


Fig.1 測定セル

【結果と考察】TEA<sup>+</sup>系において、W2 の [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> の濃度を変化させ、各系での膜の電荷移動ボルタモグラムを測定し、共役条件となる膜電位・膜電流を予測した。さらに、両系を短絡させ、得られた値と予測値を比較すると、[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> の濃度に対して、予測した膜電位と一致することを確認した。この結果より、両系の自発的共役が、各相の電気的中性を保ちながら、同一の膜電位によって進行することを確認した。次に、K<sup>+</sup> 系での短絡による両反応の自発的進行を観察した。W1 に K<sup>+</sup> を添加せず、両系を短絡させ、60 s 後にイオンを添加すると、添加した K<sup>+</sup> の濃度に応じて電流値の増加が確認された (Fig.2)。この結果は、適切なイオン透過が電子透過を促進することを示す。

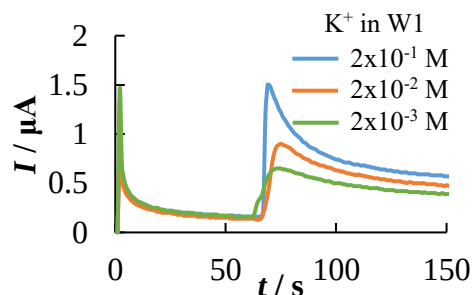
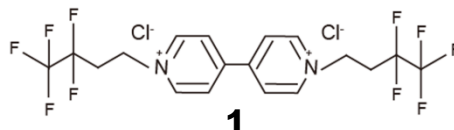


Fig.2 イオン添加による膜電流

# T04 パーフルオロアルキル部位をもつカチオン種は Nafion 膜中の電気化学反応場のプローブとなり得るか

(長大院工) ○綾部 達也・相樂 隆正

【緒言】Nafion は、燃料電池などで化学的に安定な電解質膜として広く用いられている。Nafion 構造モデルの多くは分光学的データに基づいているが、実際の Nafion 膜内ミクロ化学環境の理解には redox 種をプローブとした電気化学的アプローチが適している[1]。異なったミクロ化学環境の領域として、フルオロアルキル鎖 (Rf 鎖)



相とイオンチャネルのクラスター・ネットワーク水相領域に加え、Rf 鎖・エーテル部位の共存中間相も顕わに考慮したモデルも提唱されている[2]。

本研究では、スルホン基サイトとだけでなく、Rf 鎖領域とも同時に親和的に相互作用するプローブを開発することを狙い、化合物 **1** (*N,N'*-di(1*H*, 1*H*, 2*H*, 2*H*-perfluorobutyl)-4,4'-bipyridinium dichloride) を合成した。**1** の Nafion 中での挙動を電気化学的及び分光学的手法で精査した。

【実験】Nafion 膜をキャスト法により被覆した金多結晶電極を、**1** の KCl 溶液に浸漬し、サイクリックボルタモグラム (CV) の時間変化を追跡した。また、他の redox プローブを、単独ないし **1** との共存下で用いた。参照極には Ag/AgCl(sat-KCl) 電極を用い、室温で測定した。

【結果】Fig. 1(a)に、**1** の CV 応答の時間変化を示す。電極浸漬後 5 分後までは redox 電流は増加し続け、準可逆な応答を与えた。その後は、応答が減衰して可逆性が落ち続け、4 時間で定常状態に達した。この挙動とは対照的に、参照化合物 dibutyl viologen (**2**)は、5 分以降は安定な拡散律速応答を与えた (Fig. 1(b))。一方、水溶液中の **1** は **2** よりも大きな拡散係数の応答を与え、凝集挙動は起こさなかった。これらの結果から、末端 C2 がパーフルオロ化されている **1** は、イオンチャネルに取り込まれると同時に、Nafion のフルオロ相とも不可逆的に相互作用して動きが制限され、自らの redox 挙動を阻害しているとの仮説が立てられる。これを確かめるため、Fig. 1(a)の応答収束後に、[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>と methyl viologen (MV<sup>2+</sup>)を個別に溶液に加えたところ、[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>の応答は出現せず、MV<sup>2+</sup>の応答はわずかに加算された。**1** が Nafion 膜のスルホン基サイトにバインディングし、カチオン性 redox 種の経路を狭めたか、既にスルホン基が **1** に占有され尽くしたことを示している。すなわち、スルホン基サイトのごく近傍までフルオロ相があって、同時に相互作用できるものと考えた。この複合的な強バインディングの特性を、分光電気化学的測定データも含め報告する。

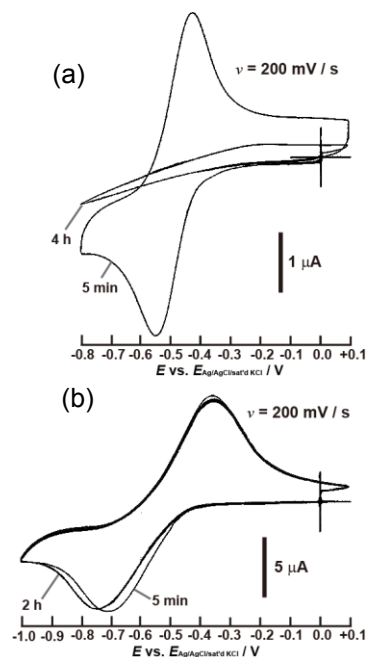


Fig. 1. CVs of a Nafion-modified Au electrode (0.02 cm<sup>2</sup>) in 0.5 mM **1** (a) and **2** (b) solution in the presence of 0.1 M KCl.

- 【参考文献】 [1] A. M. Hodges, *et. al.*, *J. Phys. Chem.*, **1991**, 95, 5966.  
[2] M. Inaba, *et. al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **1993**, 140, 706 and references therein.

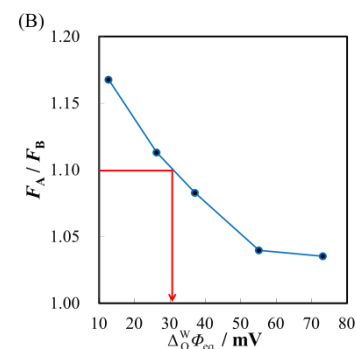
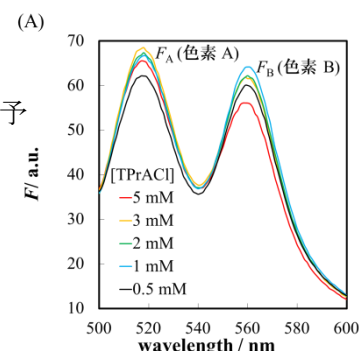


(<sup>1</sup>神戸大院理・<sup>2</sup>金沢大院自然) いわたともや<sup>1</sup> ながたにひろひさ<sup>1</sup> おおさかいとしゆき<sup>1</sup>  
○岩田知也<sup>1</sup>・永谷広久<sup>2</sup>・大 塚 利行<sup>1</sup>

【緒言】膜電位感受性色素は、生体膜の膜電位変化に応じて蛍光の強度や波長を変化させる色素である。しかし膜電位に応じて蛍光変化を示すその反応メカニズムの詳細は不明なままであった。これまで我々は、電位変調蛍光 (PMF) 分光法を用いて 1,2-ジクロロエタン/水 (DCE/W) 界面で各種の膜電位感受性色素の蛍光応答の電位依存性について調べ、各色素の反応メカニズムについて考案してきた[1-3]。また、二種類の色素を界面に共存させることにより、界面電位差に依存する蛍光スペクトル変化を観察できた[3]。本発表では、油水界面よりも、より生体膜に近い O/W エマルジョンにおける膜電位感受性色素の蛍光応答の電位依存性について調べた。

【実験】膜電位感受性色素には先行研究[3]で用いた DiBAC<sub>4</sub>(3) (色素 A) と DiSBAC<sub>2</sub>(3) (色素 B) を用いた。O/W エマルジョンは DCE 2 mL (両方または片方の色素を含む) と水 50 mL (界面活性剤ドデシル硫酸ナトリウムを含む) から、超音波ホモジナイザーを用いて調製した。この際、DCE 相と水相には共通イオンとして TPrA<sup>+</sup>または TEA<sup>+</sup>を含む電解質を溶かし、DCE 相と水相の電解質の濃度比を変化させることによって O/W エマルジョン内の微小な油滴の界面電位 ( $\Delta^W_0\phi_{eq}$ ) を変化させた。

【結果と考察】片方の色素のみを含む O/W エマルジョンの蛍光スペクトルは、DCE/W 界面における PMF 応答[3]から定性的に予想される電位依存性が観察された。両色素が共存した O/W エマルジョンの蛍光スペクトル (図(A)) は、電解質濃度を変化させると色素 A の蛍光ピーク  $F_A$  は僅かしか変化しなかった。しかし、もう一方の色素 B の蛍光ピーク  $F_B$  は  $F_A$  と比べると少し大きく変化し、界面電位に依存してスペクトルが示す色調が変化する結果を示した。そして油相と水相の体積比を考慮して理論的に求めた  $\Delta^W_0\phi_{eq}$  の値に対して蛍光ピーク強度比 ( $F_A/F_B$ ) をプロットしたところ、図(B)のように明瞭な依存性が確認された。このように、共存する膜電位感受性色素の蛍光ピーク強度比を調べることによって微小な油滴の界面電位を見積もることができる可能性が示された。また、発表の際には上記の二つの色素とは異なる色素を用いた実験結果についても発表する予定である。



蛍光スペクトル (A) と  
蛍光ピーク強度比変化 (B)

[1] T. Osakai, J. Sawada, H. Nagatani, *Anal. Bioanal. Chem.*, **395**, 1055 (2009).

[2] T. Osakai, T. Yoshimura, D. Kaneko, H. Nagatani, S. H. Son, Y. Yamagishi, *Anal. Bioanal. Chem.*, **404**, 785 (2012).

[3] T. Yoshimura, H. Nagatani, T. Osakai, *Anal. Bioanal. Chem.*, **406**, 3407 (2014).

# 直接電子移動型酵素の配向制御解析に及ぼす物質拡散効果の危険性

(京大院農) ○宋 慶盛<sup>そう けいせい</sup>, 北隅 優希<sup>きたぐみゆう き</sup>, 白井 理<sup>しらい おさむ</sup>, 加納 健司<sup>かの うけんじ</sup>

【緒言】酵素反応と電極反応が共役した“酵素電極反応”は、バイオリアクターやバイオセンサ、バイオ電池の基盤技術である。特に、酵素自身が電極と直接的に電子移動を行う「直接電子移動型酵素電極反応 (DET 型反応)」は、酵素と電極のみで構成される最もシンプルな系である。本反応は三つの過程で成り立っている。〈1〉電極上に吸着した酵素と電極間の電子移動過程、〈2〉酵素による触媒反応過程、〈3〉電極表面への基質の物質拡散過程である。物質拡散速度が十分に速い場合、DET 型反応の電流電圧曲線は電極上に吸着した酵素特性 (酵素－電極間の電子移動速度定数や吸着配向) を反映する。一方、触媒電流密度が大きい場合や基質の溶解度が小さい場合では、物質拡散効果が配向制御解析に影響を及ぼす。本効果は過電圧が増大し、実測値が限界定常電流値に近づくにつれて顕在化する。そのため、酵素触媒電流が見かけ上減少し電流電圧曲線の半波電位が変化する。半波電位は酵素－電極間の電子移動速度定数を反映し、酵素の吸着配向を評価する指標である。本研究では、高活性な酸素還元酵素であるビリルビンオキシダーゼ (BOD) を利用し、物質拡散効果が DET 型酸素還元酵素電極反応の酵素配向制御解析に及ぼす影響を検討した。

【方法】ケッチェンブラック (KB) とカーボンナノチューブ (CNT) を炭素材料として利用した。本材料を電極上に塗布した後、配向制御剤であるビリルビン (BL) を修飾した。本電極上に BOD を修飾し、回転電極法で電気化学測定を行った。

【結果】pH 7.0, 25 °C, 酸素飽和条件における BOD 触媒酸素還元電流電圧曲線を図 1 に示す。酸素還元電流は KB 電極, BL/KB 電極, CNT 電極の順に増大した。なお、本条件における酸素の物質拡散電流は  $-8.4 \text{ mA cm}^{-2}$  であった。CNT 電極の場合、限界定常電流が  $-8 \text{ mA cm}^{-2}$  程度に到達したため、酸素の物質拡散が律速段階だと判断した。また、各電極の半波電位を比較すると、BL/KB 電極と CNT 電極の半波電位が KB 電極と比較して正側にシフトしていた。本結果は、酵素－電極間の電子移動速度定数が見かけ上向上したことを示しており、電気化学的に有効な酵素の吸着配向がより有利な状態に変化したと考察できる。しかしながら、本考察には物質拡散効果が含まれていない。そこで、本効果の寄与を考慮した上で再解析を行った結果、電子移動速度定数はほぼ変化しないことが判明した。一方、非触媒系において BOD の界面電子移動反応を電気化学的に解析した。本発表では両反応系における解析結果に基づき、BOD の新規配向制御モデルと DET 型反応における電気化学的特性を報告する。

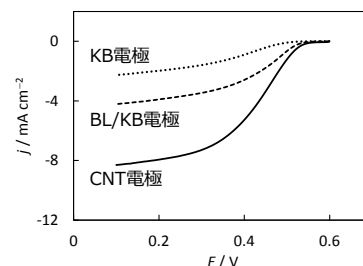


図 1 : BOD 触媒酸素還元電流電圧曲線  
点線 : KB 電極, 破線 : BL/KB 電極,  
実線 : CNT 電極

# T07 Direct electron transfer-type H<sub>2</sub>/air biofuel cell operating at room temperature

(京大院農) ○夏<sup>しゃ</sup> 洪<sup>ほん</sup> 齊<sup>ち</sup>・北<sup>きた</sup> 隅<sup>ぐみ</sup> 優<sup>ゆう</sup> 希<sup>き</sup>・白<sup>しら</sup> 井<sup>い</sup> 理<sup>り</sup>・加<sup>か</sup> 納<sup>のう</sup> 健<sup>けん</sup> 司<sup>じ</sup>

## 【緒言】

Enzymatic biofuel cells (EBFCs) are expected as one of the next-generation energy-conversion systems, because they utilize renewable fuels, operate under mild conditions and theoretically with high energy-conversion efficiency. However, most of the EBFCs reported in the literature exhibited low power density due to low interfacial electron-transfer rate between enzyme and electrode and slow mass-transfer of fuel. Such limited performances seem to hinder technological application.

In this work, we reported a membrane- and mediator-less H<sub>2</sub>/air-breathing biofuel cell with a high power density at room temperature. Functionalized electrode surfaces were created for productive orientation of bilirubin oxidase (BOD) and Ni-Fe membrane-bound hydrogenase (MBH) to improve the performance of the bio-cathode and -anode, respectively. Gas-diffusion system was employed to minimize mass-transfer limitation of O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> gases and to suppress the oxidative inactivation of MBH at high electrode potentials.

## 【実験】

Ketjen black (KB)-modified electrode was constructed by fixing KB on water proof carbon clothe (WPCC) surface with a hydrophobic polymer, polytetrafluoroethylene (PTFE), for gas diffusion. 2-Aminobenzoic acid (ABA) and *p*-phenylenediamine (PDA) were linked to the KB surface through an electrochemically generated nitrogen-carbon bond for producing negatively charged cathode surface, and positively charged anode surface, respectively. Then the enzyme solution was applied on the functionalized surface and dried for 2 h under reduced pressure at room temperature. The electrochemical characteristics of these enzymatic electrodes were investigated in 1.5 M citrate buffer (pH 5.0), by using Pt mesh as a counter electrode, and an Ag|AgCl|KCl(sat.) as a reference electrode. All potentials were referred against the reference electrode in this work.

## 【結果】

Fig. 1 shows representative polarization and power curves of the presented H<sub>2</sub>/air biofuel cell. The open circuit voltage was 1.12 V, which is close to the standard driving force of an ideal H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> cell (1.23 V at 25 °C). The maximum power density reached 6.1 mW cm<sup>-2</sup> (at a 0.72 V cell voltage), much higher than that of other H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> biofuel cells in the literature. On the other hand, the air-breathing BOD biocathode with improved performance can be utilized for a variety of biofuel cells with fuels other than H<sub>2</sub>.

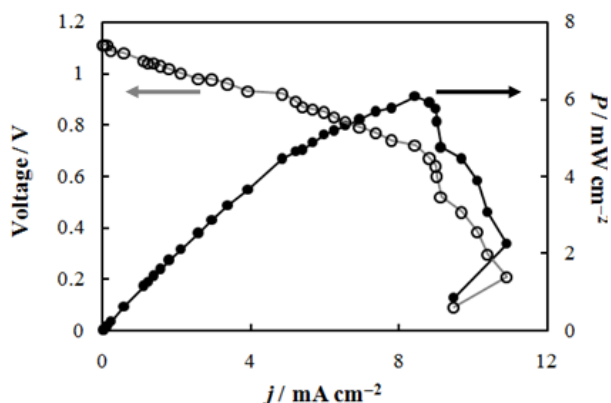


Figure 1. The cell voltage (open circles) and power density (closed circles) as a function of the current density of the biofuel cell



# T08 酵素触媒電極反応における直接電子移動型/ メディエータ型の判断基準の問題点 -ギ酸脱水素酵素を例として-

○<sup>さかいけん</sup> 阪井研人\*・<sup>きたずみゆうき</sup> 北隅優希\*・<sup>しらいおさむ</sup> 白井理\*・<sup>たかぎかずよし</sup> 高木一好\*\*・<sup>かのうけんじ</sup> 加納健司\*

(\*京大院農、\*\*立命館大理工)

【緒言】酸化還元酵素を電極触媒として用い、酵素反応と電極反応を共役させた系を酵素電極反応と呼ぶ。本反応は酵素-電極間の電子移動メカニズムにより 2 通りに分類できる。直接電子移動(DET)型反応は、基質の一方を電極に置き換え、酵素と電極間で電子移動を行うものである。これに対して低分子酸化還元物質(メディエータ)に酵素・電極間の電子伝達を仲介させる方法をメディエータ(MET)型反応と呼ぶ。DET 型反応を起こす条件に、溶液中の基質との触媒反応部位と、電極と電子授受できる別の酸化還元部位が酵素中に存在することが指摘されている。この条件のため、DET 型反応を実現できる酵素は限られている。一方、平板電極上では DET 型反応が観測できない酵素でも、多孔性電極では当反応を観測できるという報告が近年増加している。しかし、それらが本当に DET 型反応かどうかには疑問符がつくものもあり、さらなる議論が必要であると考えられる。本研究では、ギ酸/二酸化炭素対の相互変換系を触媒するギ酸脱水素酵素(FoDH1)に着目し、多孔性電極、平板電極上における酵素電極反応特性の理解を深めることを目的とした。

【実験方法】多孔性炭素材料としてケッチェンブラック(KB)を用いた。平板グラッシ-カーボン電極(GCE)と、KB を GCE に塗布した電極(KB/GCE)を用いて、0.1 M リン酸緩衝液(pH 7.0)中で電気化学測定を行った。

【結果と考察】ギ酸・FoDH1 含有リン酸緩衝液中で、KB/GCE を用いてサイクリックボルタンメトリーを行ったところ、電流の立ち上がりが観測された(Fig. 1, 実線)。これはゼロ電流電位をギ酸/二酸化炭素対の式量電位とするギ酸酸化・二酸化炭素還元触媒ボルタモグラムであり、電流の立ち上がりは DET 型反応に起因すると判断した。一方、GCE を用いて同様の測定を行ったところ、同じく電流の立ち上がりが観測された(Fig. 2, 実線)。さらに、溶液中に FoDH1 のコファクターであるフラビンモノヌクレオチド(FMN)を加えると電流は増大した(Fig. 2, 破線)。この時、触媒ボルタモグラムの半波電位は FMN の式量電位とほぼ一致した。一方、二酸化炭素還元触媒電流は観測されなかった。以上から本反応は FoDH1 より脱離した FMN をメディエータとした MET 型反応であると結論した。Fig. 2 のボルタモグラムは一見 DET 型反応に見えるため、注意しなければならない。これらの結果を例として、DET/MET 型酵素電極反応の判断基準に存在する問題について、既報を踏まえて議論したい。

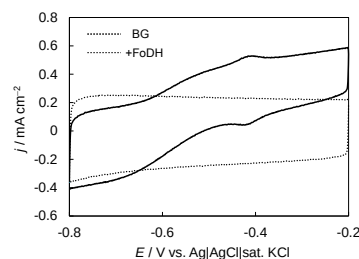


Fig. 1 KB/GCEを用いてFoDH1溶液中で測定したCV

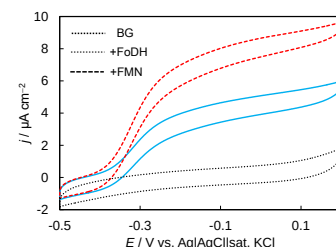


Fig. 2 GCEを用いてFoDH1溶液中で測定したCV

# T09 単一チャネル電流の解析による透過イオン選択性発現機構の解明

やまぐち たくや しらい おさむ きたずみ ゆうき かのう けんじ  
(京大院農) ○山口拓也・白井 理・北隅優希・加納健司

【緒言】細胞膜に存在するイオンチャネルは細胞内外の電気化学ポテンシャル差に応じて、選択的にイオンを輸送する。実際の細胞においては、細胞内外でそれぞれ電気的中性則を満たしながら物質輸送が行われている。そのため、イオンチャネルの透過特性には、他の共存イオン、特に対イオンが大きな影響を与えると思われる。

本研究ではカチオン選択性チャネルとして知られているグラミシジン A (gA) チャネルを用い、カチオンおよびアニオンを変えて単一チャネル電流の詳細な解析を行い、イオン透過選択性の発現機構を解明した。

【実験】直径 0.4 mm の小孔をあけた厚さ 0.1 mm のテフロンシートを挟み込んだ 2 室を有するガラス製セルを準備し、セルの両室を電解質溶液で満たした(W1 および W2)。電解質としては KCl、CsCl および CsBr を用いた。10 mg mL<sup>-1</sup> の phosphatidylcholine および 2.5 mg mL<sup>-1</sup> の cholesterol を含む *n*-decane 溶液を小孔に塗りつける刷毛塗法により、平面脂質二分子膜(pBLM)を作製した。W1 および W2 に終濃度が 10<sup>-16</sup> M となるように gA を含むエタノール溶液を添加し、pBLM へ自発的に分配させることで gA チャネルを形成させた。pBLM を介した 2 水相間に電位差(-120 mV~120 mV)を印加し、その際に流れるイオン透過電流を測定した。統計処理により単一チャネル電流を評価し、その印加膜電位依存特性および電解質濃度依存特性を評価した。さらに 2 水相の電解質濃度が異なる濃度非対称系で測定を行い、カチオン及びアニオンの拡散係数比を評価した。

【結果】何れの電解質を用いた場合も、膜を介した 2 水相の電解質濃度が等しい濃度対称系では、単一チャネル電流は印加膜電位に比例した。今回測定した範囲内では直線的な電位依存性が常に成り立っていたので、膜相における物質輸送過程が律速段階であり、定常状態となっていることが判った。一方、濃度依存性は、電解質濃度が低濃度の場合は直線関係が成り立ったが、一定以上の高濃度の場合には電流値が頭打ちとなった。単一チャネル電流の電解質濃度依存性は膜相の電解質濃度の上昇を反映しており、電流値の頭打ちは、膜相の濃度が上限に達していることを示す。電解質に CsCl を用いた結果と CsBr を用いた結果の比較から、電解質の膜相での濃度上限はアニオンの種類に依らないことが示唆された。また濃度非対称系では、カチオンとアニオンの膜内拡散係数が異なるために単一チャネル電流は膜電位に対して非線形な応答を示した。なお、単一チャネル電流をアニオンとカチオンの輸送に分けて解析した結果、Cs<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup>の膜内拡散係数の比は 6:2:1 であった。

# T10 液状炭素電極を用いるポーラログラフィー. ドロップノッカーの検討.

(信州大理)    <sup>く</sup>久保    <sup>けい</sup>景・<sup>たつみ</sup>異    <sup>ひろすけ</sup>広輔

【緒言】当研究室では水銀以外の電極材をポーラログラフィーに用いる試みとして、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について検討を行ってきた。これまでの研究で、測定対象のフェロセンカルボン酸( $\text{FcCOO}^-$ )が比較的低濃度の場合、ほぼ可逆と見なせるポーラログラムが得られた[1]。しかしながら、液状炭素の浮力を上げ炭素滴をキャピラリーから離脱させやすくするため、高密度の飽和塩化セシウム水溶液中で測定を行われなければならないという問題があった。そこで本研究では、一般的な電解質溶液でも測定できるように改善するべく、ドロップノッカーを用いて炭素滴を強制的に離脱させる検討を行った。

【実験】平均粒径  $3\text{ }\mu\text{m}$  のグラファイト粉末と低粘度流動パラフィンを質量比 2:5 で混合した液状炭素をシリンジポンプにより送液し、ステンレス鋼製キャピラリー(内径  $0.37\text{ mm}$ )を通して測定溶液中に吐出させた。図のようにキャピラリー近傍に注射針を設置し、マイクロピペットにより吸い上げた測定溶液を押し出し、水流を炭素滴に当てることで強制的に離脱させた。マイクロピペットの操作はソレノイドアクチュエータにパルス電圧を与えることにより行った。支持電解質として  $0.1\text{ M}$  塩化カリウムを用い、 $\text{FcCOO}^-$ を測定対象としてポーラログラフィーを行った。

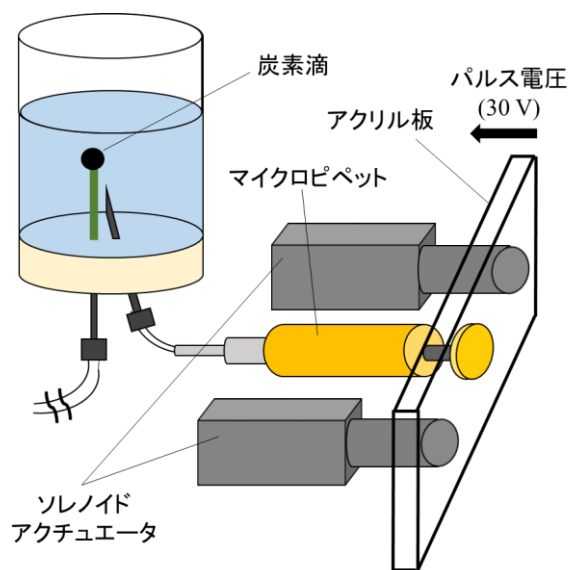


図 ドロップノッカー装置の構成

【結果・考察】水流によるドロップノッカーは再現性よく滴を離脱させることができ、 $0.1\text{ M}$  塩化カリウム水溶液中でもポーラログラフィーを行うことが可能であった。得られたポーラログラムは滴が離脱する際に対流の影響と考えられる電流値の極端な増大が見られた。

[1]H. Tatsumi, N. Seike, K. Kubo, *J. Electroanal. Chem.*, **779**, 236-240 (2016).

# 参照極の無い無塩ボルタンメトリの展開

(福井大院工) ○陳 <sup>つえん</sup> 競 <sup>じんいせん</sup> 鳶 <sup>あおき</sup>、青木 <sup>こういち</sup> 幸一

【緒言】 電極反応により電荷数が変わると、支持塩によって電気的中性化が起きる。支持塩濃度を極度に下げたら、電極反応が起きないのかどうか、考えさせられる。ナノ電極および薄層セルにより、溶液抵抗を無視できる電流を測定できたので、塩を含まない溶液を用いたボルタンメトリが可能になった。イオンの汚染源となる参照極を使用しないことが鍵である。本講演では、無塩電解の3点を報告する。(1) ナノ電極を用いた無塩ボルタンメトリの条件と多価イオンの電気的中性の妨害、(2) 薄層セル内を用いた純水の電気分解、(3) 薄層セルによる  $K_4Fe(CN)_6$  の電極反応。

## 【実験及び結果】

報告(1)では、直径を制御できる自製ガラス封入白金微小電極を作用電極、白金線を対極にした。参照電極を使わず、測定物質と同じ濃度のフェロセンの電極反応の電位を、電極電位の基準とした。微小電極では電流が小さいから、溶液抵抗による電圧損失も小さい。電極の大きさを変えてフェロンセンを含む無塩溶液のボルタンメトリを行ったところ、電極直径が0.4ミクロン以下になると、無塩測定が可能になった。中性酸化還元種のボルタモグラムを得ることができた。定常電流電位曲線の半波電位のシフトと電流から溶液抵抗を見積ると、1.3 GΩであった。支持塩の添加の有・無のテトラシアノキノジメタンのボルタモグラムにより、第1還元波は塩濃度に依存しなかったが、第2還元波は塩濃度によってシフトした。ベンゾキノンにも同じ現象であった。ジアニオンの生成には、一価の塩が必要であることが分かった。

(2)では、薄層セル内の2個の平行白金電極の間の距離が100 μm以下になると、純水中でも酸化還元電流が流れた。電流電圧曲線から得られた溶液抵抗は、純水の比抵抗値から予測されるよりもはるかに小さかった。その現象を理解するために、水の解離速度を含むネルンスト - プランク方程式に基づいて、セル中のイオンの濃度分布と電位分布を計算した。

(3)では、その展開を報告する。

# T12 チャネル模倣モデルセル系を用いた解析結果に基づく神経伝導メカニズムの再構築

(京大院農) <sup>たかの</sup>高野 <sup>よしなり</sup>能成、<sup>しらい</sup>○白井 <sup>おさむ</sup>理、<sup>きたずみ</sup>北隅 <sup>ゆうき</sup>優希、<sup>かのう</sup>加納 <sup>けんじ</sup>健司

【緒言】神経細胞では  $K^+$  チャネルおよび  $Na^+$  チャネルの働きにより、膜電位変化が発生・伝播する。平常時は、細胞内外の  $K^+$  濃度比で膜電位が決まり、静止電位と呼ばれる。外部刺激によってシナプスの受容体型  $Na^+$  チャネルが開くと、 $Na^+$  が流入し、その周辺は細胞内外の  $Na^+$  濃度比に起因する膜電位 (活動電位) に変化する。それが軸索に伝わると、電位依存性  $Na^+$  チャネルが開き、活動電位を示す部位が現れる。活動電位がシナプス末端まで伝播すると、シナプス小胞が膜融合して伝達物質が細胞外へ放出され、情報が隣接する細胞に伝わるとされてきた。従来、神経伝導は Hodgkin-Huxley 式と細胞膜の電気的特性を考慮したコード理論に基づいて解析されてきた。しかし、比較的長期間開状態である受容体型  $Na^+$  チャネルは考慮せず、電位依存性  $Na^+$  チャネルが閉じた後に静止電位より負の電位を示す過分極現象も明確な説明がない等、課題が残っている。

本研究では、各チャネルの機能を模倣した有機液膜型セルを複数個連結した神経モデル系を構築し、各界面電位差、膜電位と電流の関係から活動電位の伝播機構を解明した。

【実験】水相 1 (W1)|有機相 (M)|水相 2 (W2) からなる有機液膜型セルの W1 を細胞外液、M を細胞膜、W2 を細胞内液に見立てて、各水相の  $K^+$  および  $Na^+$  濃度はそれぞれ静止電位および活動電位を再現するように調製した。各水相に等濃度の  $Cl^-$  を入れ、銀-塩化銀電極により各セルの W1 同士および W2 同士を短絡させた。シナプスでの膜電位変化が軸索上に伝播する現象を模倣し、膜電位変化の発信側と受信側に分けて、各セルの膜電位を測定した。発信側には静止電位を示すセル (静止電位セル) および活動電位を示すセル (活動電位セル) を設置し、受信側との接続をスイッチで切り替えた。受信側には複数の静止電位セルを並列に接続し、リレースイッチで電位依存性チャネルを模倣した活動電位セルと接続し、静止電位セルの膜電位が閾値に達すると接続するようにした。

【結果】発信側を静止電位セルから活動電位セルに切り替えると、各相で電荷の過不足が無い様に、発信側では  $Na^+$  が W1 から W2 へ、受信側では  $K^+$  が W2 から W1 へ移動して環電流が生じた。電位依存性  $Na^+$  チャネルの働きを模倣したモデル系の導入により、伝播の一方方向性が容易に説明でき、過分極現象は人為的に創出されたことが判明した。これらを踏まえ、以下の伝播機構を提案する。(1) 受容体型  $Na^+$  チャネルが開きシナプスの一部が活動電位に変化する。電気的中性則を満たすように、流入した  $Na^+$  と等量の  $K^+$  が流出する。シナプスからの距離に応じて溶液抵抗が大きくなり、膜電位変化も小さくなる。(2) 軸索上のランビエ絞輪部分で電位依存性  $Na^+$  チャネルが開き、膜電位変化が強まる。 $K^+$  流出を促進し、活動電位を示す部分がシナプス末端へ広がる。シナプスの受容体型  $Na^+$  チャネルは開状態のため、電位依存性  $Na^+$  チャネルの閉孔後も静止電位までは戻らない。(3) 活動電位を示す部分がシナプス末端へ到達し、シナプス小胞の膜融合により伝達物質が放出され、次の神経細胞に情報が伝わる。

# T13 ITO電極上での*in-situ*熱分解法を用いる バクテリアの新規電気化学的定量法の開発

(阪府大院工) 森下 綾・Dung Q. Nguyen・椎木 弘・○長岡 勉

【緒言】バクテリア内部の化学情報を直接的かつ簡単に知ることが一般に困難である。演者らは、熱分解によって外膜を破壊すると、それらの情報が簡単に得られることを報告してきた[1,2]。この場合、バクテリア内部の疎水性物質はITO電極上に吸着固定することができ、ユビキノンやメナキノンの高感度な観測 ( $\sim 200 \text{ zmol cell}^{-1}$ ) が可能となった。今回は、細菌が外部から取り込んだ物質についても本法が適応可能であり、さらに、これにより細菌の定量が可能となることを報告する。

【実験】細菌は既報に従い培養した[1]。細菌培養液を 3-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-2,5-diphenyltetrazolium bromide (MTT) と NB 液体培地中で 1 時間インキュベートした。この溶液を 2 回遠心分離して、細菌分散液を得た。この分散液  $5 \mu\text{L}$  を直径 2 mm の ITO 電極上に滴下して熱乾燥した後、pH 7.0 のリン酸緩衝液中で CV 測定を行った。

【結果】MTT は細菌内部の酵素により還元され、紫色のフォルマザン

(FORMH) を生成する (Fig. 1 A)。このフォルマザンは不溶性であり、細菌内部で結晶化する。このため、MTT を用いる吸光光度分析では、測定の前に有機溶媒でフォルマザンを可溶化する必要がある。これに対して、電気化学法では、細菌の熱乾燥により外膜が破壊され (B)、疎水性のフォルマザンを ITO 電極に吸着させることが可能である。吸着させたフォルマザンは良好な吸着酸化ピークを CV に生じ、このピークを用いて  $500 \text{ cells mL}^{-1}$  までの細菌の定量が可能であった。この値は MTT を用いる吸光度測定よりも 1,000 倍程度高感度であった。

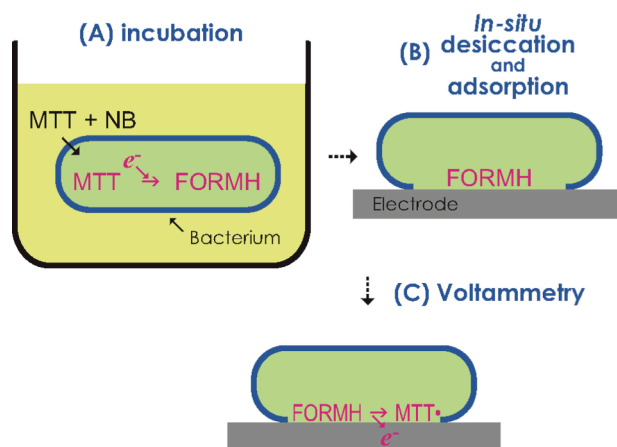


Fig. 1 Outline of bacterial quantification procedures using MTT reagent

## 【文献】

1. D. Q. Le, A. Morishita, S. Tokonami, T. Nishino, H. Shiigi, M. Miyake and T. Nagaoka, *Anal. Chem.*, 2015, **87**, 8416-8423.
2. A. Morishita, S. Higashimae, A. Nomoto, H. Shiigi and T. Nagaoka, *J. Electrochem. Soc.*, 2016, **163**, G166-G172.



# T14 プロトン共役電子移動を示すルテニウム錯体の電極上への積層化とそのエネルギー蓄積デバイスへの応用

(中央大理工) はがまさあき・もとやまだいすけ・よしがわかい・  
○芳賀正明・元山大輔・吉川開・小澤寛晃

【緒言】レドックス活性な Ru 錯体の両端にホスホン酸基を導入することで、ITO 電極上に逐次錯形成積層法によりレドックス活性なナノネットワーク構造が構築可能であり、キャパシタ機能やヘテロ接合による光メモリ機能を示すことを報告した。<sup>[1]</sup> ベンズイミダゾール基が配位した Ru 錯体は、中心金属 Ru の酸化還元に伴うプロトン共役電子移動(PCET)を示す。今回は、異なるベンズイミダゾール架橋配位子を有する2種類の Ru 二核錯体 Ru-N と Ru-C(図 1)を用いて積層膜を構築した。両錯体を積層して薄膜を対向させて二電極とし、錯体の pKa の違いと Ru(II/III)電位の違いを利用したロッキングチェア型プロトン電池を組み、プロトンの出入りや積層数の影響について検討した。

【結果と考察】今回用いた2種類の Ru 二核錯体 Ru-N と Ru-C は、両端にホスホン酸基をもつので Zr イオンを介して ITO 基板上に LbL 法により積層固定した。中性での Ru-N あるいは Ru-C の 20 層積層膜の CV を図2に示した。それぞれ+0.7 V および+0.1 V に可逆な2電子過程として観測される。また、電位の pH 依存性からプルベール図を求めた。その結果 Ru(II)-N の  $pK_a$  は 4.1, 5.5, 7.4, 8.8, Ru(II)-C の初めの 2 つの  $pK_a$  は 8.4, >10.7 と大きく異なる。また、ITO 電極上の積層膜の EQCM 測定や蛍光色素による H<sup>+</sup>放出のモニタリングなどから Ru-N 積層膜がプロトン共役電子移動によりプロトンを放出することが明らかになった。両錯体積層膜を向かい合う二電極系として、中性の水系電解液を用いたキャパシタデバイスを作製した。このシステムはプロトンの捕捉・解離を伴い、レドックスキャパシタとして素早い充放電が可能であった。また、Ru 錯体層の積層数を増やすことで疑似容量を増加させることも可能であった。(図 3)

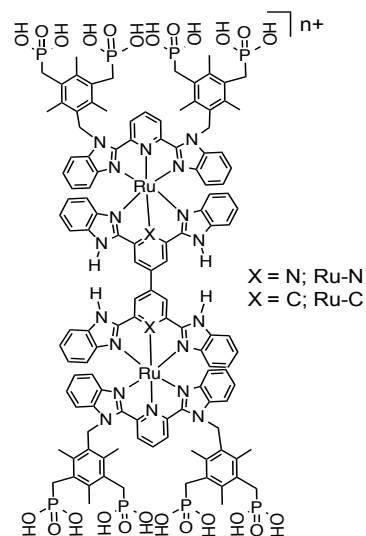


図1 Ru 二核錯体の構造

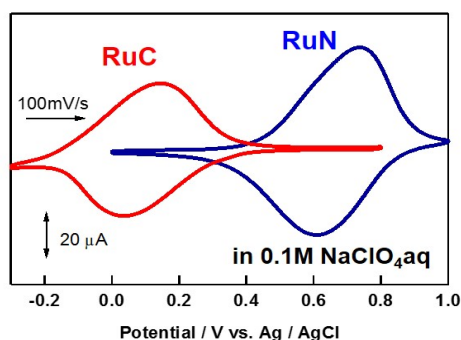


図2. 中性での Ru-N, Ru-C 錯体20層積層膜のCV (0.1 M NaClO<sub>4</sub>, 100mV/s)

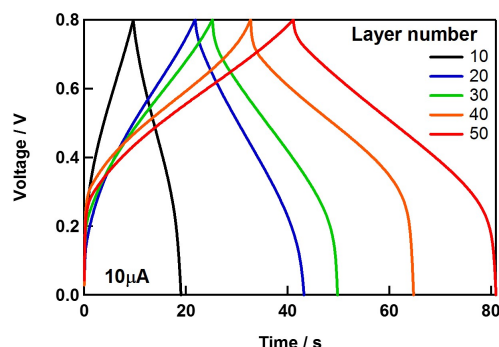


図3. 定電流条件 10 μA での積層数を 10,20,30,40,50 層と変化した時の Ru-N/Ru-C 二電極系の充放電特性。(0.1 M NaClO<sub>4</sub> 中)

文献

[1] T. Nagashima, et al., *Chem. Eur. J.*, 2016, 22, 1658 – 1667.

# T15 フェロセン-ビオロゲン連結型レドックスイオン液体の電クロミック特性の評価

(長崎大院工)    たはら ひろのぶ いわなが こうだい さがら たかまさ むらかみ ひろと  
 ○田原 弘宣, 岩永 幸大, 相樂 隆正, 村上 裕人

【緒言】 フェロセン-ビオロゲン連結型イオン液体 ([FcC<sub>11</sub>VC<sub>11</sub>][TFSI]<sub>2</sub>, 図 1) は、電クロミック特性を示すイオン液体である。ビオロゲンはカソード反応、フェロセンはアノード反応をそれぞれ化学的に可逆に示し、かつ液体であるため、溶媒、支持電解質、両極のレドックス物質としての機能が 1 種類の化合物で賄われる。また、電クロミック物質を希釈していないため、薄液膜でも十分に呈色する。本研究では、[FcC<sub>11</sub>VC<sub>11</sub>][TFSI]<sub>2</sub> と ITO 電極のみで構成された 2 電極式セルを作製し、レドックス特性と電クロミック特性を評価した。

【実験】 エレクトロクロミックセルは、2 枚の ITO 基板の間に [FcC<sub>11</sub>VC<sub>11</sub>][TFSI]<sub>2</sub> を塗布し、挟んで作製した。電極の面積を 1 cm×1 cm に規定し、2 電極間の距離が 25 μm になるようにセパレーターを挟んだ。CV やクロノアンペロメトリーと透過スペクトル測定を組み合わせた分光電気化学測定を行った。

【結果と考察】 1.0 V の電圧で電解したときの吸収スペクトル(図 2(a))では、550 nm と 880 nm に吸収極大が観測され、ビオロゲンラジカルカチオンの二量体による着色であることが分かった。また、吸光度(図 2(b))および通電量は電解時間の平方根に比例して増加したことから、電解はフェロセン-ビオロゲン連結分子の拡散が律速していると考察できる。[FcC<sub>11</sub>VC<sub>11</sub>][TFSI]<sub>2</sub> のモル濃度を 1 M とし、Anson プロットの傾きから見かけの拡散係数は  $5.4 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  と見積もられた。物理拡散を無視する近似を用い、電子移動距離を 1 nm とし Dahms-Ruff モデルの 2 次の電子ホッピング速度定数を見積もると  $3.3 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  となり、R. Murray のグループが報告したビオロゲン型[1]もしくはフェロセン型イオン液体[2]の電子ホッピング速度定数とおおよそ同程度の値であることが分かった。

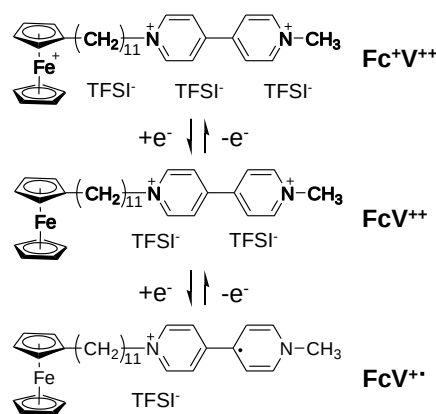


図 1. フェロセン-ビオロゲン連結型レドックスイオン液体のレドックススキーム。

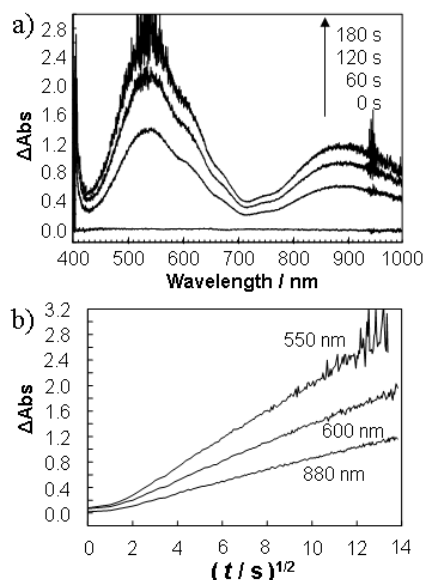


図 2. 1.0 V の電圧を印加した際の透過吸収スペクトル(a)、吸光度(b)の経時変化。

[1] T. Hatazawa, R. H. Terrill, R. W. Murray, *Anal. Chem.*, **68**, 597 (1996).

[2] R. Balasubramanian, W. Wang, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 9994 (2006).



# 電気化学顕微鏡を用いた拍動する筋管細胞の酸素消費測定

(兵庫県大院物質理)    やすかわともゆき    い がきゆう き    みずたにふみお  
○安川 智之，居 垣 雄 貴，水谷 文雄

**【緒言】** 電気化学顕微鏡 (SECM) はマイクロ電極を探針とした走査型プローブ顕微鏡の一種であり，試料表面上の局所領域における化学反応を電流イメージとして獲得することができる．マウス筋芽細胞は多核の筋管細胞へと分化し，外部からの電気刺激により収縮と弛緩を繰り返して拍動する．筋管細胞の拍動時における酸素消費は運動時のエネルギー代謝解析に対する重要な指標となる．そこで，本研究は SECM を用いて筋管細胞の拍動に伴う酸素消費を計測することを目的とした．

**【実験】** コンフルエントに培養した C2C12 筋芽細胞を，2%ウマ血清および 1 nM インスリンを含む DMEM を用いて 8 日間培養して筋管細胞に分化させた．この際，2 本の Au ワイヤ（直径 1 mm，長さ 40 mm）を 40 mm 離して培養液内に設置し，矩形波直流パルス電圧（28 V, 1 Hz, 2 ms）を印加して拍動を誘発した．拍動する筋管細胞の 10  $\mu\text{m}$  上方に Pt マイクロ電極（10  $\mu\text{m}$ ）を設置し，電極電位を -0.4 V vs. Ag/AgCl に設定して酸素還元電流の経時変化を計測した（図 1 左）．さらに，電極を細胞近傍から z 軸方向に移動させ（10  $\mu\text{m/s}$ ）の酸素還元電流を測定し酸素濃度のマッピングを行った．

**【結果】** パルス電圧を 2.5 時間印加すると筋管細胞は拍動し，その拍動は 0.017 Hz (1  $\text{min}^{-1}$ )–5.0 Hz の周波数領域において印加パルス電圧と同期した．この筋管細胞近傍にマイクロ電極を設置し，1.0 Hz のパルス電圧を印加して拍動させると，酸素還元電流は徐々に減少し 30 秒後にほぼ定常に達した．拍動を停止すると電流はほぼ初期レベルに戻った．この時の拍動による電流減少量は約 60 pA であった．なお，細胞非存在下では電流減少は観測されなかった．これより，この電流減少は筋管細胞の拍動により細胞の近傍の酸素濃度が減少した，すなわち，細胞の酸素消費量が増加したことを示している．一方，0.5 Hz のパルス電圧を印加すると，電流減少量は約 30 pA に半減した．これは 1 回の拍動現象により消費する酸素量が一定であることを示唆している．次に，電極を細胞近傍から z 軸方向に移動させると，拍動誘発させた筋管細胞近傍における酸素還元電流の減少は，拍動誘発していない筋管細胞，筋芽細胞と比較して明らかに大きく，酸素消費量が増加していた．現在，筋管細胞のパターン化を行い，単一筋管細胞の酸素消費量測定を行っている．

P: 一般講演・ポスター発表 P01-P46

# P01 溶融 $\text{NaNO}_3$ 中における Ru の酸化還元挙動

(JAEA 核サ研<sup>1</sup>・JAEA 物質科学センター<sup>2</sup>・検査開発(株)<sup>3</sup>・東北大多元研<sup>4</sup>)

ながい たかゆき おかもと よしひろ いのせ たけひこ あきやま だいすけ さとう のぶあき  
○永井 崇之<sup>1</sup>・岡本 芳浩<sup>2</sup>・猪瀬 毅彦<sup>3</sup>・秋山 大輔<sup>4</sup>・佐藤 修彰<sup>4</sup>

【緒言】使用済核燃料再処理プロセスで発生した高レベル放射性廃液は、ホウケイ酸ガラス原料とガラス溶融炉内で溶融混合され、化学的に安定なガラス固化体に製造される。ガラス固化プロセスでのルテニウム (Ru) の化学挙動は複雑であり、溶融炉内で一部が  $\text{RuO}_4$  まで酸化されて気相へ移行し、また炉内に留まる Ru はホウケイ酸ガラスへの溶解度が低いため、ガラス相から  $\text{RuO}_2$  として析出する。本研究は、溶融炉へ供給した廃液が脱水後に混合硝酸塩を形成することから、廃液の主成分である  $\text{NaNO}_3$  を溶媒に Ru 含有  $\text{NaNO}_3$  試料を調製し、溶融  $\text{NaNO}_3$  中の Ru 酸化還元挙動を CV 測定するとともに、凝固塩中の Ru 状態を放射光 XAFS 測定等で評価した。

【実験】CV 測定は、石英管に  $\text{NaNO}_3$  試料を入れて  $400^\circ\text{C}$  に加熱し、電極を浸漬して電気化学測定装置 HAG-3001 (北斗電工(株)製)を用いて行った。Ru 含有  $\text{NaNO}_3$  試料は、予め  $\text{NaNO}_3$  に Ru 硝酸塩を添加し  $600^\circ\text{C}$  で溶融調製した。作用極と対極は Pt 線、参照極は Pyrex 管 | 10mol% $\text{AgNO}_3$  in  $\text{NaNO}_3$  | Ag 線を用いた。放射光 XAFS 測定は、KEK-PF の BL27B (課題番号:2015G063) において Ru-K 吸収端を蛍光法で測定した。

【結果】 $400^\circ\text{C}$  の溶融  $\text{NaNO}_3$  試料を  $100 \text{ mVs}^{-1}$  で測定した CV 曲線を図 1 に示す。Ru 含有試料は、 $-0.9 \text{ V}$  に  $\text{Ru(IV)/Ru(III)}$  対の還元ピークと  $-0.5 \text{ V}$  に酸化ピークが出現し、掃引速度  $v$  を変えて測定するとピーク電流値  $i$  が  $\sqrt{v}$  と比例し、 $\text{Ru(IV)/Ru(III)}$  対は可逆反応と考えられる。なお、Ag 含有試料の CV 結果に示すように貴側まで電位掃引すると、 $0.2 \text{ V}$  以上で急激な酸化反応が生じ、溶存する Ru の析出沈降を観察した。Ru 含有試料の Ru 原子価を放射光 XAFS 測定で評価すると  $\text{Ru(IV)}$  が多く含まれることを確認した。沈降した Ru 化合物は顕微ラマン分光測定で  $\text{RuO}_2$  と同定された。このことから、溶融  $\text{NaNO}_3$  中の Ru は、Ru 近傍の硝酸イオン ( $\text{NO}_3^-$ ) が酸化反応等で失われると、 $\text{RuO}_2$  として析出すると考えられる。

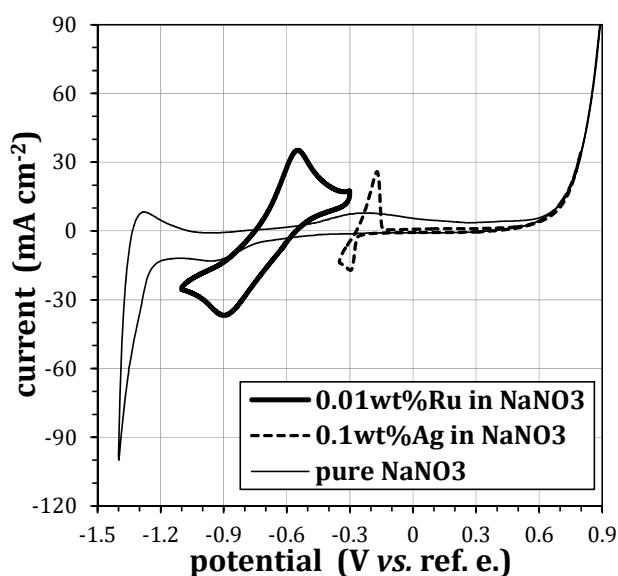


図 1 溶融  $\text{NaNO}_3$  試料の CV 曲線

## P02 Brust-Schiffrin 金ナノ粒子合成反応における保護剤及び溶媒の粒子サイズに及ぼす影響

(京都大原子炉<sup>1</sup>・マンチェスター大<sup>2</sup>・ダイヤモンドライトソース<sup>3</sup>・龍谷大理工<sup>4</sup>・リーズ大<sup>5</sup>)

うへはらあきひろ ブース チャン いまいたかひと シェダー ドライフ  
○上原章寛<sup>1</sup>, S.G. Booth<sup>2</sup>, S.Y. Chang<sup>3</sup>, 今井崇人<sup>4</sup>, S.L.M. Schroeder<sup>3,5</sup>, R.A.W. Dryfe<sup>2</sup>

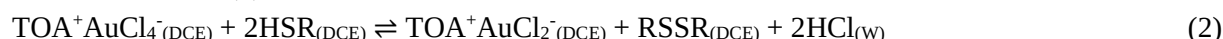
【緒言】 Brust-Schiffrin らの金ナノ粒子の合成法[1]は、金イオンとして tetrachlorourate ion ( $\text{AuCl}_4^-$ )、保護剤 (HSR) として 1-dodecanethiol を含む有機相と、還元剤として水素化ホウ素ナトリウム( $\text{NaBH}_4$ )を含む水相を用いて数 nm サイズのナノ粒子を合成する代表的な金ナノ粒子の合成法である。近年、演者らは、保護剤として使用されてきた HSR によって  $\text{Au(III)}$  が還元され  $\text{Au(I)}$  を生成し、 $\text{Au(I)}$  の生成量は HSR の濃度のみならず反応時間にも依存することを液液界面電荷移動ボルタンメトリーを用いて明らかにしてきた[2]。HSR が  $\text{Au}$  の還元消費されるため、ナノ粒子の粒径を制御する HSR の濃度が低下し、粒子サイズが大きくなることが示唆された。HSR の還元性は種類やそれらを溶解する溶媒にも依存すると考えられる。本研究では、HSR や溶媒の種類によるナノ粒子合成に及ぼす影響を液液界面電荷イオンボルタンメトリーを用いて検討した。

【実験】 金イオンとして  $\text{AuCl}_4^-$  を tetraoctylammonium ion ( $\text{TOA}^+$ ) の塩として 1,2-dichloroethane (DCE), 1,2-dichlorobenzene (DCB) あるいは trifluorotoluene (TFT) 中に溶解し水相 (W) | 有機相 (Org) 界面でのボルモグラムを測定した。また Org 中に HSR を添加し、 $\text{AuCl}_4^-$  のイオン移動反応に及ぼす HSR の濃度及び反応時間の影響を調べた。本研究では HSR として 2-Phenylethanethiol あるいは 1-dodecanethiol を用いた。

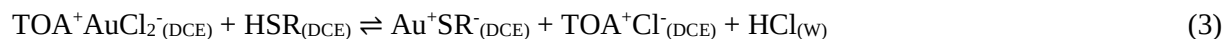
【結果と考察】 0.5 mM  $\text{AuCl}_4^-$  を含む DCE と W の界面でボルタモグラムを測定したとき、 $\text{AuCl}_4^-$  の W | DCE 間移動に起因するボルタモグラムを得た[式(1)]。



DCE 中に 1 mM 2-phenylethanethiol を HSR として添加した直後、ボルタモグラムは変化しなかったが、添加して 4 時間後から  $\text{AuCl}_4^-$  の移動電位より負電位に  $\text{AuCl}_2^-$  の移動に起因する移動電流を記録した。これは  $\text{AuCl}_4^-$  が HSR によって 3 価から 1 価へ還元され  $\text{AuCl}_2^-$  を生じたことを示す[式(2)]。



一方、 $\text{Cl}^-$  の DCE から W への移動に起因するイオン移動電流も同時に記録した。これは HSR と  $\text{AuCl}_2^-$  の反応のため、 $\text{AuCl}_2^-$  の解離によって生成した  $\text{Cl}^-$  の移動に起因するものである[式(3)]。



DCE の代わりに DCB 及び TFT を用いた時、式(2)の反応が顕著に観察され、HSR による還元による寄与が大きいと示唆された。24 時間後には  $\text{AuCl}_2^-$  の移動のみ観察される一方、式(3)で示す  $\text{Cl}^-$  の移動は観察されなかった。

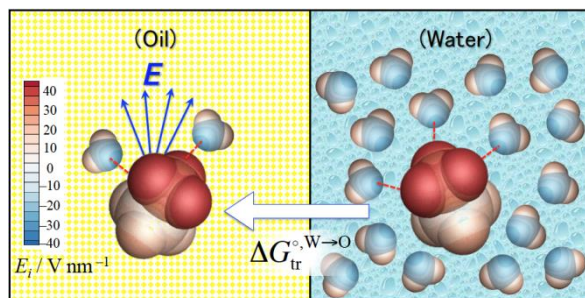
2-phenylethanethiol の代わりに 1-dodecanethiol を HSR として用いた時、式(2)の反応よりも式(3)の反応が主に進行しやがて  $\text{Au}^+\text{SR}^-$  が凝集して沈殿することが分かった。なお、沈殿した物質は還元剤を加えてもナノ粒子を形成しなかった。ナノ粒子の収率低下に及ぼす因子であることが示唆された。

【文献】 [1] Brust, et al., J. Chem. Soc., Chem. Comm., (1994) 801. [2] Uehara, et al., J. Am. Chem. Soc., 137 (2015) 15135.

# P03 1,2-ジクロロエタン／水界面における有機イオンの標準イオン移動電位の決定および非ボルン型理論による解析

(神戸大院理) やま だ あきよし おおさかいとしゆき  
○山田晃嘉・大堺利行

【緒言】互いに混ざり合わない有機溶媒 (O) と水 (W) の界面でのイオン移動ギブズエネルギー ( $\Delta G_{\text{tr}}^{\circ, \text{W} \rightarrow \text{O}}$ ) は、溶媒抽出、液膜、生体膜などでのイオン移動プロセスを理解する上で重要である。先行研究[1]において、ニトロベンゼン(NB)/W 界面での有機イオンの  $\Delta G_{\text{tr}}^{\circ, \text{W} \rightarrow \text{O}}$  を非ボルン型の溶媒和モデル (図参照) によって解析し、 $\Delta G_{\text{tr}}^{\circ, \text{W} \rightarrow \text{O}}$  が精度良く見積れることが示された。本研究では、1,2-ジクロロエタン(DCE)/W 系について同様の理論解析を行った。



【実験】ガラス毛细管の先端に微小な DCE/W 界面を作製し、各種有機イオンについてサイクリックボルタンメトリー測定を行った。内部参照イオンとしてテトラエチルアンモニウムイオンを用い、各イオンの標準イオン移動電位 ( $\Delta_0^{\text{W}} \phi^{\circ} = \Delta G_{\text{tr}}^{\circ, \text{W} \rightarrow \text{O}} / zF$ ;  $z$  はイオン価数、 $F$  はファラデー定数) を決定した。なお、イオン対の影響をできるだけ抑えるため、DCE 相の支持電解質濃度は低め (1 mM) に設定した。

Gaussian09 による量子化学計算 (計算レベル: B3LYP/6-311++G(2d,p)) によって、真空中の有機カチオンの構造最適化を行い、Mulliken、MK、NPA の 3 種類の計算法により部分原子核電荷を求めた。先に開発されたサブプログラム[1]を用いて、カチオンの van der Waals (vdW) 表面および溶媒接触表面 (SAS) の局所電場 ( $E_i$ ) を計算した。

【結果】決定した各種イオンの  $\Delta G_{\text{tr}}^{\circ, \text{W} \rightarrow \text{O}}$  の実験値を用いて、非ボルン型理論に基づく解析を行った。非ボルン型理論によって求めた  $\Delta G_{\text{tr}}^{\circ, \text{W} \rightarrow \text{O}}$  の計算値と実験値との差 (平均絶対誤差; MAE) は  $1.28 \text{ kJ mol}^{-1}$  であった。この誤差は  $\Delta_0^{\text{W}} \phi^{\circ}$  に換算すると 13 mV で、イオン移動ボルタンメトリーの実験誤差と同程度であり、極めて精度が良い  $\Delta_0^{\text{W}} \phi^{\circ}$  の予測ができることが明らかになった。このように、DCE/W 界面においても NB/W 界面の場合と同様に非ボルン型理論が適用でき、イオンの  $\Delta G_{\text{tr}}^{\circ, \text{W} \rightarrow \text{O}}$  が量子化学計算によるイオンの表面電場の見積りに基づいてうまく評価できることが分かった。

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

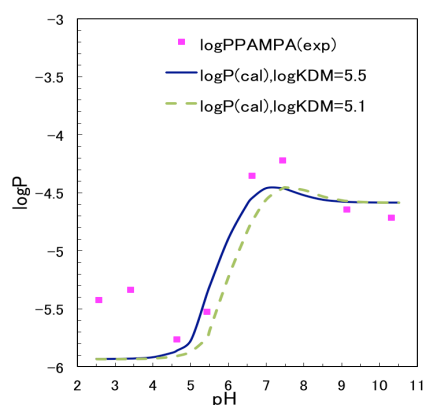
## P04 リン脂質膜透過性試験(PAMPA)に基づく薬剤の膜への分配係数の評価

(神戸大院理) ○<sup>ふじい ゆう おおさかいとしゆき</sup>藤井 湧・大堺利行

【序論】薬剤の化学構造と生理活性との間の定量的構造活性相関 (QSAR) の研究では、薬剤の化学構造から薬効を予測することを目的としている。優れた薬剤の条件の一つに優れた吸収特性があり、吸収過程の評価は必須となっている。当研究室ではイオン性薬剤の 1,2-ジクロロエタン(DCE)/水(W) 界面での移動をイオン移動ボルタメトリー(ITV)によって研究し[1], その結果に基づいて、リン脂質膜透過性試験 (PAMPA) のデジタルシミュレーション法を開発した [2]。本研究では、PAMPA の測定とデジタルシミュレーションによる解析に基づいて、薬剤の膜への分配係数  $\log K_{D,M}$  の評価法の確立を試みた。

【実験】アミン系薬剤 desipramine (DES;  $pK_a = 10.65$ ) を DMSO 中に溶解し、りん酸緩衝液 (pH 2~11) に DMSO 濃度が 5%になるように加えた。リン脂質膜は、L- $\alpha$ -phosphatidylcholine をドデカンに溶解した 10%(w/v)溶液 5  $\mu$ L を、PAMPA 用の 96 ウェルマイクロプレートの PVDF 膜 (網状) に添加して生成した。薬剤を含むドナー溶液の上にリン脂質膜を介して薬剤を含まないアクセプター溶液をのせ、2, 4, 24 時間、室温 25°C で静置した。静置後のアクセプター溶液の吸光度を紫外可視吸光度計で測定し、各時間の薬剤濃度を求めた。この薬剤濃度の時間変化より、Igor pro 6.36J を用いた回帰分析によって薬剤の透過係数 ( $P_{PAMPA}$ ) を決定した。また、デジタルシミュレーションの各種パラメータを変化させて  $P_{PAMPA}$  を計算し、実験値との比較により、リン脂質膜への薬剤の分配係数 ( $K_{D,M}$ ) を求めた。

【結果】DES の PAMPA 測定では、 $P_{PAMPA}$  は少し大きな実験誤差があったが、図のプロットのように明瞭な pH 依存性を示した。この依存性は DES のプロトン化を考慮した“pH 分配仮説”によって説明できる。ITV 測定による DES の DCE/W 界面での  $\log K_{D,M} = 5.1$  の値を用いてシミュレーションすると、破線のシグモイド曲線が得られた。さらに良く実験値に合うように  $K_{D,M}$  を変化させたところ、 $\log K_{D,M} = 5.5$  において実線の曲線が得られた。今後、さらなる検討を行っていく予定である。



[1] M. Nakamura, T. Osakai, *J. Electroanal. Chem.*, **779**, 55–60 (2016).

[2] M. Nakamura, T. Osakai, *Eur. J. Pharm. Sci.*, **91**, 154–161 (2016).

# P05 ユビキノンを組み込んだ自己組織化単分子膜 修飾電極でのシトクローム c の電子移動反応

(神戸大院理) やまもとたくや ○山本卓哉・うえきみさと 上木美里・おおさかいとしゆき 大 堺利行

【緒言】生体膜の呼吸鎖電子伝達系などにおける電子移動反応において、生体膜電位が重要な役割を担っていることが知られている。先に竹原ら[1]は、金電極などの表面に形成した自己組織化単分子膜 (SAM) にユビキノン 10 (UQ) などを組み込んだ興味深い測定系を報告している。本研究では、UQ の電極反応における SAM | 溶液界面の役割について検討し、さらに、呼吸鎖電子伝達系に関わるタンパク質であるシトクローム c (Cyt c) と UQ との間の電子移動反応について詳細に検討した。

【実験】金ディスク電極上にオクタデシルメルカプタンを用いて SAM を作製し、SAM 中に UQ をドーブした後、支持電解質 (0.1 M TMACl など) を含む水溶液 (pH 7.5) に浸し、三電極方式によりサイクリックボルタンメトリー (CV) 測定を行った。UQ と Cyt c との電子移動を調べる際は、Cyt c を水溶液に添加し、静置することにより Cyt c を SAM 表面に吸着保持させた。

【結果】UQ をドーブした SAM 修飾電極の水溶液中に低濃度 (10 nM) の Cyt c を添加した場合、Fig. 1 の実線で示すようなボルタモグラムが得られた。Cyt c が無い場合 (破線の UQ のみの還元電流) と比べて還元電流値が増大した。これは、SAM 表面に吸着した Cyt c の酸化体が、電解により生成した UQ の還元体によって還元されたことによる触媒的な電流であると考えられる。この結果から、Fig. 2 のようなモデルを仮定し、デジタルシミュレーションによって再現した電流値を Fig. 1 に○印で示した。この解析によって得られた速度定数から、 $\text{HUQ} + \text{Cyt c (ox)} = \text{UQ} + \text{Cyt c (red)}$  の逆反応の速度が正反応に比べてかなり小さい事が示された。このように、逆反応が少なくともこの SAM 電極上では殆ど起こらないことが分かった。この結果は、呼吸鎖電子伝達系における Cyt c の電子移動の“不可逆性”の可能性を示唆していると思われる。今後、固定されていない系での UQ と Cyt c の電子移動について、同様の解析を進める予定である。

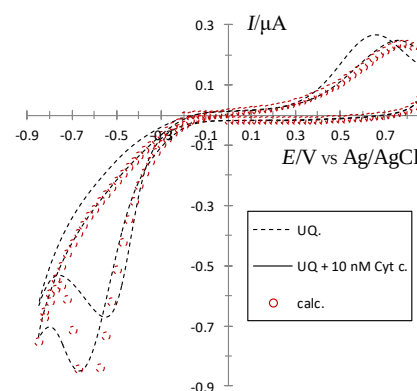


Fig. 1

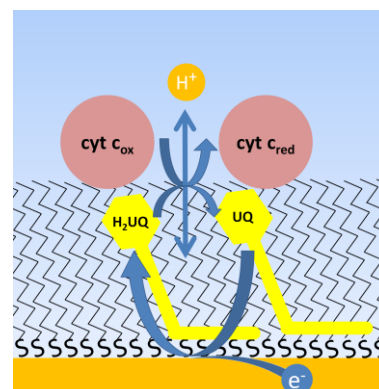


Fig. 2

[1] K. Takehara, et al., *J. Electroanal. Chem.*, **308** (1991) 345.



# DNA アプタマーに結合するシスプラチンの電析によるプロトン触媒還元を利用したセンシング

(兵庫県大院物質理<sup>1</sup>, パナソニック株式会社先端研究本部<sup>2</sup>)

はせがわしずか<sup>1</sup>, ありもと さとし<sup>1</sup>, しもの けん<sup>1</sup>, よしおかとしひこ<sup>1</sup>, みずたにふみ お<sup>1</sup>, やすかわともゆき<sup>1</sup>  
 ○長谷川倭佳<sup>1</sup>, 有本 聡<sup>2</sup>, 下野 健<sup>2</sup>, 吉岡俊彦<sup>2</sup>, 水谷文雄<sup>1</sup>, 安川智之<sup>1</sup>

【緒言】プロトン還元の不活性な電極を用いて白金錯体を電解還元すると、表面に白金微粒子が析出し、プロトンの触媒還元能が付与される。これまで、我々は DNA と相互作用する白金錯体を用いて DNA を簡便で高感度に計測するシステムについて研究してきた。DNA 溶液中に白金(II)錯体であるシスプラチンを加えると、シスプラチンが DNA の GG 配列のプリン塩基 (N-7 位) に配位し、プロトンの触媒還元能が減少した。そこで、本研究では、分子認識能を有する DNA アプタマーを用いて、その認識対象を計測できるシステムへと拡張した。DNA アプタマーとシスプラチンの混合液にトロンビンを加え、電極表面に析出させた白金微粒子によるプロトン触媒電流からトロンビン計測を行った。

【実験】電気化学セル (160  $\mu\text{L}$ ) に single stranded DNA(ssDNA)アプタマー(5'-GGT TGG TGT GGT TGG-3')およびシスプラチンの混合溶液にトロンビンを加えた。インジウム-スズ酸化物 (ITO) 電極電位をシスプラチンおよびプロトンの還元される -0.95 V にステップし、プロトンの還元電流を測定した。

【結果および考察】異なる濃度のアプタマー存在下においてシスプラチンの電解還元を行った(Fig.1)。ssDNA アプタマーを含まないシスプラチン溶液中では、スパイク状の電流が観測され、電流は徐々に増加しほぼ定常に達した。これはシスプラチンの電解還元により白金が析出し、析出した白金上でプロトンが還元されるためである。得られた電流はアプタマー濃度の増加に伴って減少した。未結合のシスプラチンが減少したことに起因する。アプタマーとシスプラチン複合体は立体障害とみかけの分子量の増加による拡散係数の減少により、電極上での電解還元が抑制される。このアプタマーは 4 つの GG 配列を有するため、2.5  $\mu\text{M}$  アプタマーを加えた場合、ほとんどすべてのシスプラチンがアプタマーと結合し電流が観測されない。さらに、2.5  $\mu\text{M}$  トロンビンを加えると 2.5  $\mu\text{M}$  アプタマーだけの場合と比較して電流が増加した。これはトロンビンにアプタマーが結合することによりシスプラチンが遊離し、濃度が増加したことに起因すると考えている。

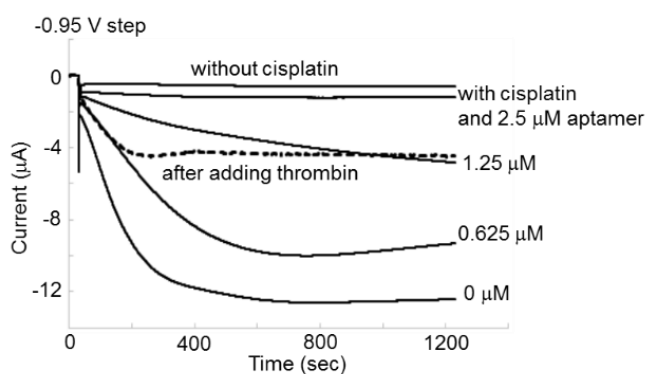


Fig.1 シスプラチンの電解還元に伴うプロトンの触媒還元電流



# P07 Construction and application of cell-imprinted overoxidized polypyrrole film formed on a microbead

(阪府大院工) ○Xueling Shan • Takuya Yamauchi • Sunataro Hosoi • Kaho Ogawa • Hiroshi Shiigi • Tsutomu Nagaoka

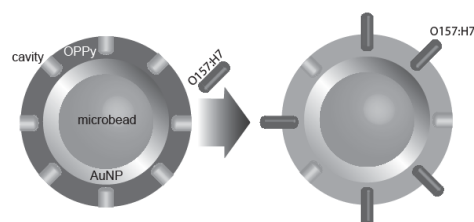
**【Introduction】** Specific recognition of bacteria has been achieved by using a cell-imprinted microsphere. This microsphere has an approximative size compared to cells and excellent dispersibility in aqueous solution. These features can improve the interaction between microsphere and cells sufficiently. In assistant of the designated cavities, the microsphere can incorporate spontaneously only desired cells and collect them efficiently. In addition, the light-scattering property of the monodispersed microsphere depends significantly on the amount of captured cells which can conduct a new evaluation method for biological cells on its surface.

**【Experimental】** Gold-coated microbeads (5  $\mu\text{m}$ ) with a negatively charged surface were dispersed in 25 vol% aqueous ethanol solution. After ultrasonication for 20 min, the dispersion was immediately mixed with pyrrole and *E. coli* O157:H7, and stirred for 40 min. Subsequently, the polymerization of pyrrole was induced by oxidation with  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  for 12 hours at room temperature. Polymer-coated microspheres were then collected by centrifugation and washed with ultrapure water. To remove bacterial cells, microspheres were redispersed in aqueous 0.1 M NaOH, stirred for 3 hours, washed with ultrapure water, and dried in a vacuum chamber.

**【Results】** SEM observations revealed that *E. coli* O157:H7 were immobilized on the microspheres. Because the gold-coated microbeads have a negatively charged surface, the polypyrrole (PPy) has been formed on the surface meanwhile the *E. coli* O157:H7 which has a negative zeta potential (-20 mV) acted as a dopant during the polymertization. The dedoping of the *E. coli* O157:H7 was achieved by PPy shell overoxidization. The *E. coli* O157:H7 was efficiently removed from the PPy shell and thereby exposed bacilli-like cavities complementary to *E. coli* O157:H7.

The imprinted microsphere showed a good specificity to *E. coli* O157:H7 among various strains arise from the shape and size complementarity, as well as from the chemical structure of the cavity surface. The light-scattering intensity of the microsphere showed a good correlation to the concentration of *E. coli* O157:H7 suspensions ( $10^4 \sim 10^8$  cells/mL).

In summary, the construction and characterization of cell-imprinted microsphere were achieved and it was useful to concentrate and specifically detect targets.



Scheme 1 Schematic illustration of the *E. coli* imprinted microsphere

# P08 Electrochemical characteristics of raspberry-shaped organic/inorganic hybrids for bacterial detection

(阪府大院工) <sup>づ ん こ あ ん げ ん きのした たかまさ しい ぎ ひろし ながおか つとむ</sup> ODung Quang Nguyen・木下 隆将・椎木 弘・長岡 勉

**【Introduction】** In this study, we developed an organic-inorganic hybrid nanocomposite material as a biomarker to detect and label biomolecules. We have incorporated the gold nanoparticles (AuNPs), which possess highly dense electron structures, into polyaniline to takes advantages of their good conductivity as well as high mechanical strength. Finally, a uniformly structured raspberry-shaped hybrid nanocomposite has been formed. The nanocomposite was assembled of highly dense AuNPs that were separated by the aniline oligomers and did not have direct contact with each other.

**【Experimental】** An aqueous 20 nM aniline solution (25 mL) was added to an aqueous 36  $\mu$ M tetrachloroauric acid solution (pH 3.6, 500 mL) and the mixture was stirred at 353 K for 20 min. The resulting solution was ultracentrifuged at 8500 rpm for 30 min at 278 K. The supernatant was removed and the precipitate was redispersed into 30 mL of ultrapure water with ultrasonication for 10 min. This mixture was again centrifuged using the aforementioned conditions. The above procedure was repeated three times in order to exclude unreacted species. The resulting precipitates were collected and stored in a glass bottle at 278 K.

**【 Results 】** The light-scattering intensity of the raspberry-like structure is more than 10 times higher than that of the AuNP. This indicates that the raspberry-like structure emits strongly enhanced light through localized surface plasmon resonance coupling and forms a hot-spot between the adjacent AuNPs. Hence, thanks to the raspberry-like structure, the fluorescent intensity of the dye molecule located in the hot spots is strongly enhanced. Moreover, we have attempted to use the nanocomposite as an electrochemical label. In order to obtain selectivity, the raspberry-shaped hybrid has been modified with the antibody of target bacteria. As a result, the anti-*E. coli* O157:H7 antibody-modified nanocomposite was used to more selectively bind to the corresponding bacteria than to other kinds of bacteria, like *E. coli* O26:H11 through the specific antigen-antibody reaction. Therefore, by use of the differential pulse voltammetry, the *E. coli* O157:H7 has been easily detected thank to the higher sensitivity of the antibody-modified nanocomposite. Based on these results, we expect that this organic-inorganic hybrid nanocomposite can be used as a potential biomarker for qualification of low density of toxic bacteria.

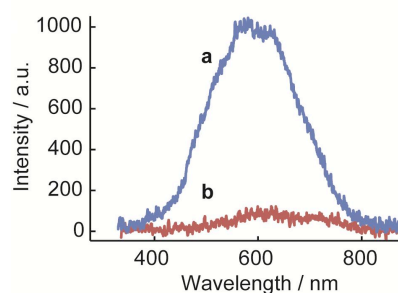


Figure: Light-scattering spectra of (a) hybrid and (b) AuNP.

(原子力機構) <sup>おおうちかずき</sup> ○大内和希, <sup>きたつじよしひろ</sup> 北辻章浩, <sup>おとべはるよし</sup> 音部治幹  
 (京都悠悠化研) <sup>きはらそうりん</sup> 木原壯林

【緒言】これまで、電気化学水晶振動子マイクロバランス (EQCM) を用いて、弱酸性溶液中で U(VI) から U(V) への還元に伴い U(IV) 析出物が形成することを確認している。この析出過程は三段階で進行し、中間体として  $\text{U}(\text{OH})_4$  が関与していること、析出物の成長とともにより安定な状態に変化していることを見出している。そこで本研究では、U 析出物の状態変化に関する知見を得るために、電極表面に電解析出した U(IV) 析出物の重量の時間変化について調査した。

【実験】試料は、ウラニルイオン ( $\text{UO}_2^{2+}$ ) 溶液 (最終濃度 1 mM) に  $\text{NaClO}_4$  (最終濃度 1 M) を添加し、 $\text{NaOH}$  で pH を 3.5 に調整した。EQCM 測定はフローセル (166  $\mu\text{l}$ , 系全体 252  $\mu\text{l}$ ) を用い、作用極、対極及び参照極として、金蒸着水晶振動子、白金及び銀/塩化銀電極 (SSE) を用いた。U 析出物を、流速 0.05 ml/min, 印加電位が U(VI) から U(V) へ還元される -0.35 V (対 SSE) で電解し水晶振動子の周波数変化が -2000 Hz (2.73  $\mu\text{g}$ ) となるように形成させた後、 $\text{UO}_2^{2+}$  を含む溶液中 (曲線 1) 及び  $\text{UO}_2^{2+}$  を含まない溶液 (曲線 2~4) に置換し析出物の重量変化と酸化電位を測定した。

【結果と考察】電極表面に電解析出した U 析出物は、電解を停止すると重量が減少した (曲線 1)。これは、U 析出物の酸化反応 ( $\text{U}(\text{OH})_4 \rightarrow \text{UO}_2^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$ ) または水酸化物の解離反応 ( $\text{U}(\text{OH})_4 \rightarrow \text{U}^{4+} + 4\text{OH}^-$ ) によるものと推測される。次に、 $\text{UO}_2^{2+}$  を含まない溶液中での重量変化を測定したところ、曲線 1 と同様に減少し、 $\text{UO}_2^{2+}$  の有無に関わらず重量が減少した (曲線 2)。一方、 $\text{UO}_2^{2+}$  を含まない溶液中で酸化電位 (+0.2 V) を印加すると、より速く減少し (曲線 3)、還元電位 (-0.35 V) を印加すると、減少しなかった (曲線 4)。以上より、電解析出した U 析出物の減少は、酸化溶出によるものと考えられる。また、曲線 3 の減少速度は、電解開始直後は極めて速いが、その後遅くなった。これは、酸化されにくい安定な状態の析出物の形成によるものと考えられる。そこで、還元電位印加し電極に析出物を留める時間を 0~1000 s と変化した際の析出物の酸化電位を測定したところ、時間が経過するほど酸化電位が正電位側にシフトするとともに還元されず電極表面に残る量が増大した。よって、時間経過とともに U(IV) 析出物がより電気化学的に安定な  $\text{UO}_2$  へ変化している可能性を示唆している。

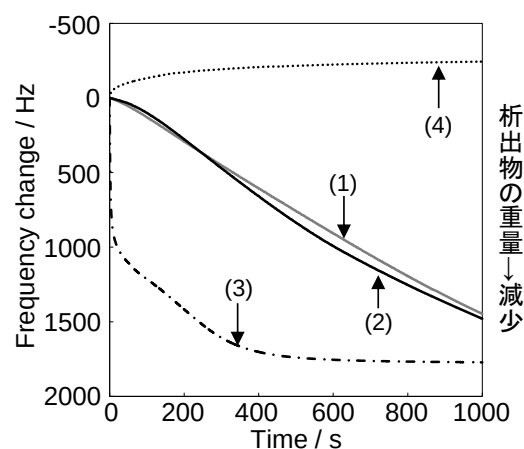


図 1 -2000 Hz の U 析出物の重量変化. (1)  $[\text{UO}_2^{2+}] = 1 \text{ mM}$ ,  $[\text{NaClO}_4] = 1 \text{ M}$ , pH 3.47. (2)  $[\text{NaClO}_4] = 1 \text{ M}$ , pH 3.47. (3)  $[\text{NaClO}_4] = 1 \text{ M}$ , pH 3.47, 印加電圧 +0.2 V. (4)  $[\text{NaClO}_4] = 1 \text{ M}$ , pH 3.47, 印加電圧 -0.35 V.

# P10 核酸染色色素の電気化学特性に着目した細菌の定量

きのしたたかまさ    ズン    コアン    ゲン    はつおか    ゆう    しいぎ    ひろし    ながおか    つとむ  
(阪府大院工)    ○木下隆将・Dung Quang NGUYEN・初岡 優・椎木 弘・長岡 勉

【諸言】近年、肥料や燃料電池など、細菌の生物機能の有効利用が注目されている。効率的な利用のためには、顕微鏡観察による評価だけでなく、簡易かつ迅速な定量が求められる。核酸染色色素は細胞膜を透過して核酸に結合する。しかし、一般に蛍光特性は結合状態に依存するため、定量分析には適さない。本研究では、代表的な核酸染色色素であるアクリジンオレンジ(AO)が蛍光だけでなく電気化学特性を持つことに着目し、定量分析への適用を試みた。

【実験】細菌懸濁液に AO を加え、暗室にて 15 分間静置した。遠心分離を行い、上澄みに含まれる余剰の AO を取り除いた。沈殿として得られた AO 標識細菌を超純水に再分散させた。この分散液 5  $\mu\text{L}$  をグラッシーカーボン(GC)電極に滴下し、乾燥させた。この電極を作用極とし、リン酸バッファー(pH 7)中でサイクリックボルタンメトリ(CV)およびディファレンシャルパルスボルタンメトリ(DPV)を行った。また、bare の GC 電極を作用極とし、AO を含むリン酸バッファー中において CV を行った。

【結果】CV 測定の結果、AO は+ 0.72 V および+ 0.88 V(vs Ag|AgCl)に 2 つの酸化電流応答を示すことが分かった。AO は水溶液中において平衡を持ち、荷電的にニュートラルな構造(NAO)とプロトン化され正電荷を帯びた構造(AOH<sup>+</sup>)として存在する。このことから、2 つの電流応答はそれぞれ NAO と AOH<sup>+</sup>の酸化に帰属されるものと考えられる。細菌を修飾した電極では、+ 0.90

V(vs Ag|AgCl)に酸化電流が確認された。細胞膜を浸透した AO は核酸にインターカレートし、リン酸基と静電相互作用する。したがって、AOH<sup>+</sup>の酸化に基づく電流応答のみが現れたものと考えられる。

そこで、AOH<sup>+</sup>の酸化電流に着目した細菌の定量を試みた。AO 標識細菌を所定量修飾した電極を用い、DPV を行ったところ、電流値は修飾細菌数の増大に伴い増大した(Figure)。

また、バクテリアの生死と酸化電流値の依存性についても調査した。

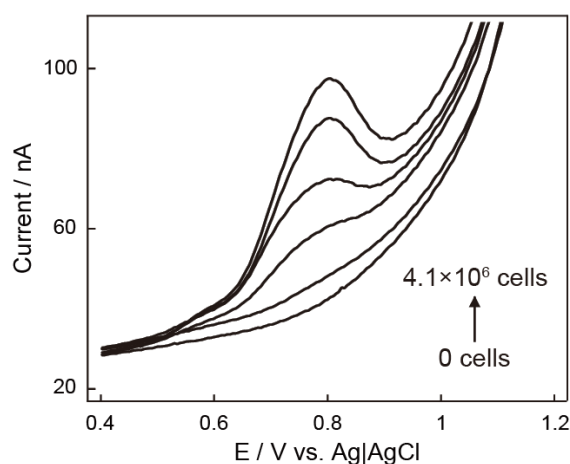


Figure. DPV using the bacteria-modified electrode.

# P11 酸化還元電位差を利用した貴金属の ナノ構造化と電気化学応用

(京大院工) ○吉田裕武<sup>よしだひろむ</sup>・梅谷悠暉<sup>うめやゆうき</sup>・川下俊幸<sup>かわしもとしゆき</sup>・小山宗孝<sup>おやまむねたか</sup>

【諸言】貴金属ナノ粒子は高い電極触媒能を有するため、燃料電池用触媒や電気化学分析などに利用されている。当研究室では、おもに化学調製した貴金属ナノ粒子を導電体表面に修飾して研究を展開しており、例えばニッケル電極表面に金ナノ粒子を修飾すると、金電極と応答が類似した機能性電極を構築できることを見出し報告した[1]。しかし、ニッケル表面へは、あらかじめ化学調製した金ナノ粒子を用いなくても、ニッケル電極を塩化金酸水溶液に浸漬するだけで酸化還元電位差を利用して金のナノ構造を簡便に修飾できる。そこで本研究では、金だけでなく白金やパラジウムについても酸化還元電位差を利用してニッケル表面へナノ構造化すること、および、その電気化学応用について検討した。

【実験】直径 0.30 mm のニッケル線の先端部 1.0 cm をアセトンとエタノールで洗浄し、電極として使用した。貴金属のナノ構造化は、貴金属イオン水溶液にニッケル電極を 2 時間浸漬することにより行った。貴金属イオンとしては、 $\text{AuCl}_4^-$ 、 $\text{PdCl}_6^{2-}$ 、 $\text{PtCl}_6^{2-}$ を用いた。電極の表面観察は FE-SEM 測定で行った。また、貴金属イオンの修飾が電気化学応答に及ぼす影響については、サイクリックボルタモグラム (CV) を測定して検討した。

【結果】金に関する検討では、ニッケル電極を  $\text{AuCl}_4^-$  水溶液に浸漬するとニッケル表面に金ナノ粒子を容易に修飾できることがわかった。また、この電極は金電極と類似した CV 応答を示した。この結果に基づいて、パラジウムおよび白金のニッケル電極への表面修飾について検討した。具体的には、ニッケル電極を  $\text{PdCl}_6^{2-}$  または  $\text{PtCl}_6^{2-}$  水溶液に浸漬したのち、特徴的な電気化学応答が得られるアルコールの酸化反応を測定して評価した。まず、 $\text{PdCl}_6^{2-}$  で処理したニッケル電極で、水酸化ナトリウム水溶液中のエタノールの酸化反応を対象に CV 測定を行なった。その結果、未修飾ニッケル電極では酸化還元電流が観測されなかったのに対して、修飾後の電極ではパラジウムに特有なエタノールの電極触媒酸化応答が得られ、ニッケル表面へのパラジウムナノ粒子の修飾が確認できた。また、修飾電極の酸化電流は、パラジウム電極に比べて大きかったことから、ニッケル上のパラジウムがより高い電極触媒特性を有していることを示すことがわかった。白金の修飾の影響についても、硫酸水溶液中でメタノールの CV を測定することにより同様に確認できた。しかし、パラジウムの修飾に比べて白金の修飾には高濃度の  $\text{PtCl}_6^{2-}$  が必要であった。

[1] T. Uemoto, Y. Nakayama, X. Chen, G. Chang, M. Oyama, *Electroanalysis*, **27**, 964 (2015).

# P12 ケギン型ポリタングステン酸イオンの電気化学的研究3：量子化学計算に基づいた検討

(神戸大院理, 理研 AICS\*) たかさき あ き へだ かずお おおさかいとしゆき なかじまたかひと  
高崎亜希, 枝 和男, 大堺利行, 中嶋隆人\*

【緒言】 ケギン型ポリタングステン酸イオンは, 酸触媒や酸化触媒として工業的に重要な物質である. その酸化還元電位はイオンの中心にあるヘテロ原子に依存して変化する. 最近我々は, その変化がイオン構造中に存在する $\mu_4\text{-O-W}$  結合の結合原子価  $s$  にも線形依存することを新たに見いだした[1,2]. 新たなポリオキソメタレート触媒を開発するにあたって, ケギン型ポリタングステン酸イオンの酸化還元電位におけるこの結合原子価  $s$  への依存の詳細なメカニズムを明らかにすることは重要である. 本発表では, 第一原理電子状態計算に基づいてこの結合原子価  $s$  への依存について議論を試みた.

【実験】 分子科学計算ソフトウェア NTChem を用いて7種のケギン型ポリタングステン酸イオン $[\text{XW}_{12}\text{O}_{40}]^{z-}$ ,  $\text{X}=\text{P, As, Si, Ge, B, Al, Ga}$  の第一原理電子状態計算を行った. 計算は長距離補正と分散力補正が織り込まれた $\omega\text{B97XD}$  汎関数を用いたDFT 計算により行い, 構造最適化も行った. 計算には分子科学研究所の Fujitsu PRIMERGY (Type Z) 高性能分子シミュレーターを用い, 1 ノード 28 コアでの並列計算を実施した. 基底関数には Def2-SVP を用い, W については有効内殻ポテンシャルを使用した. 電子密度解析は NBO6.0 により行った.

【結果】 図1 にアセトニトリル中で測定された7種のケギン型ポリタングステン酸イオンの第1波の酸化還元波の midpoint 電位  $E_{\text{obs}}$  と, それに関係づけることができる, 第一原理電子状態計算から得られたケギン型ポリタングステン酸イオンの1電子付加に伴う全エネルギー変化 $\Delta E_{\text{total}}$  および真空準位から見た電子付加前の LUMO のエネルギー $A_{\text{LUMO}}$  に-1 をかけた値の $\mu_4\text{-O-W}$  結合の結合原子価  $s$  に対するプロットを示す. 後者二つの値には溶媒和の寄与が含まれないため  $E_{\text{obs}}$  とはその絶対値は大きく異なる. また, 第一原理計算による構造最適化で得られた $\mu_4\text{-O-W}$  結合距離は X 線構造解析から得られたものとは異なるため, 実測と計算値に対して用いた結合原子価

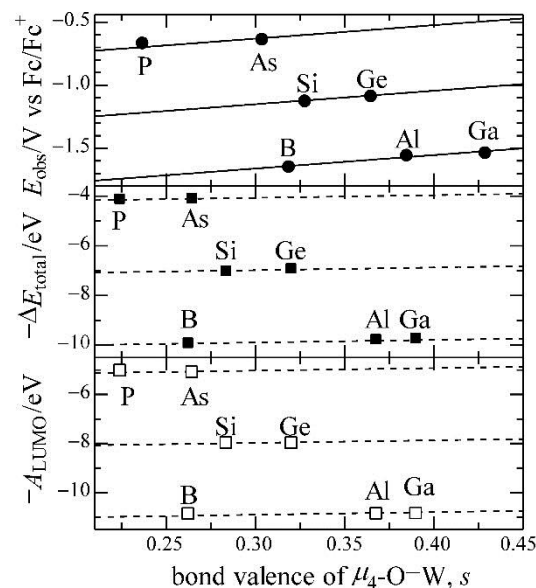


図1.  $E_{\text{obs}}$ ,  $-\Delta E_{\text{total}}$ ,  $-A_{\text{LUMO}}$  の結合原子価  $s$  に対するプロット

$s$  の値は異なる. 図中に示した実線と波線は我々が以前に求めたケギン型ポリタングステン酸イオンでの酸化還元電位の結合原子価  $s$  への依存係数  $1.067 \text{ V/unit } s$  [2]を傾きとして描いた直線で,  $E_{\text{obs}}$ ,  $-\Delta E_{\text{total}}$ ,  $-A_{\text{LUMO}}$  に同様の結合原子価  $s$  への依存性があることを示す. この結合原子価  $s$  への依存性を電子密度解析など様々な面から検討する.

【参考文献】 [1] K. Eda, T. Osakai, *Inorg. Chem.*, **54**, 2793 (2015), [2] K. Nakajima, K. Eda, S. Himeno, *Inorg. Chem.*, **49**, 5212 (2010).

# P13 細菌固定 PEDOT の構造変化に基づいた生物機能に関する考察

(阪府大院工) ○<sup>たむらたくま</sup>田村拓磨・<sup>とみやまともひろ</sup>富山智大・<sup>むらおかひとみ</sup>村岡 瞳・<sup>しいぎひろし</sup>椎木 弘・<sup>ながおかつとむ</sup>長岡 勉

【緒言】本研究グループでは、導電性高分子を用いて細菌を生きたまま電極に固定する方法を開発している。本研究では、細菌の生物機能をリアルタイムで観察することを目的として、酢酸菌(*Acetobacter xylinus*)を電極に固定して検討した。酢酸菌は、エタノールから酢酸を産生する有用細菌として知られているだけでなく、グルコースからセルロースナノファイバーを生成する。そこで、酢酸菌を ITO ガラス電極に固定し、増殖、およびセルロースナノファイバーの生成過程の観察を行った。

【実験】培養した酢酸菌を洗浄した後、リン酸塩緩衝液(pH 5.3)に分散した。酢酸菌分散液を、3,4-エチレンジオキシチオフエン(EDOT)を含むリン酸塩緩衝液(pH 5.3)と混合し、ITO ガラスを作用極、白金メッシュを対極、Ag|AgCl を参照極として+1.05 V で定電位電解することで、酢酸菌を含むポリ(3,4-エチレンジオキシチオフエン)(PEDOT)膜を得た。LIVE/DEAD® BacLight™ Bacterial Viability Kit を用いて蛍光染色を行い、PEDOT 膜に固定された酢酸菌の生存率を見積もった。PEDOT 膜を液体培地に浸漬し、30℃で 48 時間振とう培養した。このときの PEDOT の構造変化は紫外可視分光光度計(UV-vis)により評価した。また、酢酸菌の観察は走査型電子顕微鏡(SEM)と暗視野顕微鏡(DFM)により行った。

【結果】電解重合により得られた PEDOT 膜の SEM 観察の結果、膜中に桿菌状(短径: 1  $\mu\text{m}$ , 長径: 4  $\mu\text{m}$ )の酢酸菌が確認された( $10^6$  cells/ $\text{cm}^2$ )。このとき、酢酸菌の生存率は 80%以上であった。UV-vis 測定を行ったところ、PEDOT のポーラロン(450 nm)とバイポーラロン(700 nm)に起因する吸収がそれぞれ確認され、形成した PEDOT が導電状態であることが分かった。このようにして、PEDOT の形成とともに、酢酸菌を生きたまま電極に固定化することが可能になった。この PEDOT 膜を液体培地に浸漬した後、30℃で振とう培養した。12 時間培養後、PEDOT 膜には目視では変化が見られなかったが、吸収スペクトルにはポーラロンのみが観察され、バイポーロン構造はほとんど消失した。SEM 観察では、酢酸菌によるセルロースナノファイバー(直径約 60 nm)の生成が確認された。引き続き 36 時間まで振とう培養したところ、SEM により、酢酸菌の増殖とファイバーの生成の進行が観察された。さらに、42 時間まで振とう培養すると、PEDOT 膜上に白い膜の形成が見られた。SEM 像より、この膜はファイバーが絡みあって形成されていることが分かった。これらのことから、酢酸菌の増殖とファイバーの生成がさらに進行し、セルロース膜を形成したものと考えられる。さらに、48 時間まで培養を行ったところ、PEDOT 膜上に形成されたセルロース膜が PEDOT 膜から剥離した。一方、12 時間培養後以降は PEDOT 膜に構造変化は見られなかった。このように、PEDOT 膜をバイオプラットフォームとして、酢酸菌の増殖やセルロースナノファイバーの生成過程の追跡が可能になった。



# P14 機能性マイクロ粒子の作製と 分析化学的应用

てら べまさひろ むらかみとも か しい ぎ ひろし ながおか つとむ  
(阪府大院工)○寺部政大・村上智香・椎木 弘・長岡 勉

【諸言】 携帯端末などの高密度実装製品には、三次元的に電気接続する異方導電性膜が利用されている。これは、絶縁マトリクスに導電性微粒子を分散させた膜である。このような導電性微粒子は一般に、樹脂製のマイクロビーズをコアとして無電解めっきを施し、表面に金属層を形成することで得られる。本研究では、マイクロビーズに部分的に金属薄膜を形成する手法について検討している。粒子の表と裏の半球表面で性質の異なる粒子は一般にヤヌス粒子と呼ばれ、複数の性質をもち、異方的なふるまいをするため、近年注目されている。今回は、マイクロビーズの半球面の金被膜により、導電と絶縁面をもつヤヌス粒子の作製を目的として、導電性高分子であるポリピロールの電解重合によるマイクロビーズのマスキングについて詳細に検討した。また、作製したヤヌス粒子の電氣的、光学的特性について詳細に調べた。

【実験】 ピロールを含むリン酸緩衝液 (pH4) にアクリル樹脂製マイクロビーズ (粒径  $5\mu\text{m}$ ) を分散させ、電解液とした。ITO ガラスを作用極、白金メッシュ、 $\text{Ag}|\text{AgCl}$  をそれぞれ対極、参照極として  $+0.975\text{V vs. Ag}|\text{AgCl}$  で定電位電解を行った。重合して得られた PPy 電極を洗浄して乾燥させた後、走査型電子顕微鏡 (SEM) により表面観察を行った。次に、PPy 電極をスパッタリング装置の試料台に設置し、ターゲット Au, 15 mA, 300 s の条件でスパッタリングを行い、NaOH 溶液中で超音波振動させたのち、ろ過、乾燥させ得られたビーズの SEM 観察を行った。

【結果】 SEM 観察より、PPy 膜にマイクロビーズが固定化されている様子が観察された。マイクロビーズは、 $-20\text{mV}$  程度のゼータ電位を示すが、PPy 骨格の正電荷との相互作用により固定化されているものと推察される。この PPy 膜に金スパッタリングにより薄膜形成し、アルカリ水溶液中で PPy の過酸化処理を行った。さらに、PPy 膜を超音波処理により機械的に粉砕すると、部分的に金薄膜を形成したマイクロビーズが観察された。

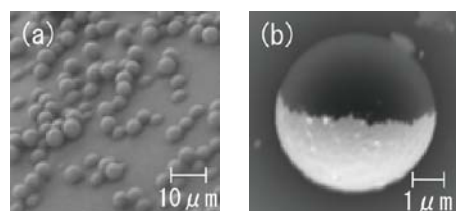


Fig.1

(a) PPy 膜に固定化されたマイクロビーズの SEM 像  
(b) スパッタ後 PPy 膜から取り出した金被膜ビーズ



# P15 多孔質電極合剤層内の有効イオン伝導度・有効電子伝導度のインピーダンス測定による推定の理論的検討

(産総研) 〇城間 純<sup>しろま じゅん</sup>

厚みのある多孔質性の電極のインピーダンス応答は、電極のマイクロ構造を捨象して均一な媒体とみなし、有効イオン伝導度・有効電子伝導度・体積あたりの界面インピーダンスをパラメータとする伝送線モデル等価回路を用いて数式化されている<sup>1,2</sup>。キャパシタ電極など、ファラデー過程が無視可能かつ電子伝導度が充分高いとみなせる場合、取り扱いが容易となり、複素平面プロットの形状から有効イオン伝導度を推定することができる<sup>3</sup>。電子伝導度が充分高くはない場合でも、界面インピーダンスが純粋な容量成分のみであれば、図 1(c)の曲線 A に模式的に示すように、高周波側極限と低周波側極限(の実部)の 2 値を用いて有効イオン伝導度と有効電子伝導度を得ることができる<sup>4</sup>。ただし、実測される高周波側極限は電解液バルク抵抗の成分も含まれており、正確な除去を要する。我々はこれまで、通常とは異なる結線方法での伝送線モデルにより、厚みのある電極の両面を集電体で挟んだ電解液バルクの存在しないセルのインピーダンスを解釈する試みを進めてきた<sup>5</sup>。この測定は、電子伝導度がある程度低いことが前提となるが、理論的には図 1(c)の曲線 B に示すように、従来法と同じく高周波側極限と低周波側極限の 2 値から伝導度を得ることができる。このような方法によって伝導度を推定しようとするとき、計算の前提条件からの逸脱として想定される、ファラデー過程の存在・容量成分の CPE 素子への置き換え・集電体表面自体の二重層容量などがどのような誤差として現れうるのか、主として複素平面プロットでの形状の変化に着目しながら計算結果を比較検討したので報告する。

[1] R. de Levie, *Electrochim. Acta*, **9** (1964) 1231.

[2] J. Bisquert et al., *J. Phys. Chem. B*, **104** (2000) 2287.

[3] R. Makharia et al., *J. Electrochem. Soc.*, **152** (2005) A970.

[4] X. Ren, P.G. Pickup, *J. Electroanal. Chem.*, **420** (1997) 251.

[5] Z. Siroma et al., *J. Power Sources*, **316** (2016) 215.

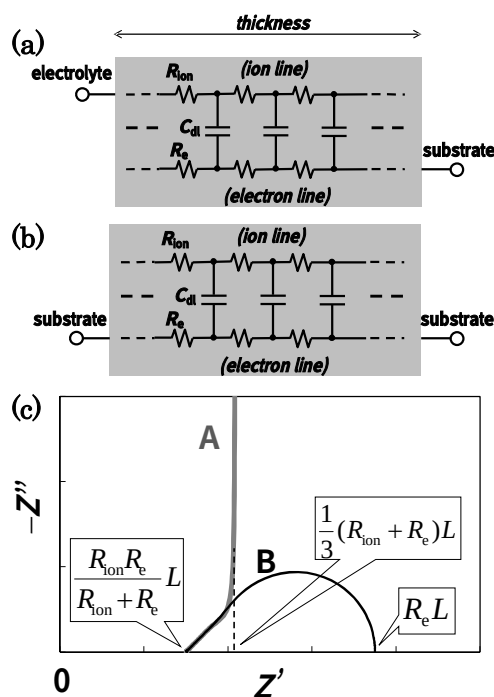


図 1. (a)従来型および(b)提案型の伝送線モデルと(c)インピーダンス挙動の計算値。曲線 A、B はそれぞれ(a)、(b)と対応。

# P16 液状炭素電極を用いる塩化物イオンの 実ポテンシャル測定

(信州大理) さとうけいた たつみ ひろすけ  
○佐藤溪太・巽 広輔

【緒言】ある金属電極と適当な参照電極系からなるポテンショメトリーにおいて、金属電極と電解質溶液を接触させずに可能な限り近づけると、それらの外部電位は等しいと見なせ、セル電位から溶液中のイオンの実ポテンシャルが求まる。この値はイオンの溶媒和エネルギーの絶対値に近似的に相当する。この測定では、再現性のよい結果を得るため、電極と電解質溶液を常に更新する。過去の研究では、垂直な細いガラス管の内壁に溶液を流し、その中に水銀を滴下し測定していた[1]。しかし、水銀以外の電極での研究例は少ない。当研究室では、グラファイト粉末を低粘度流動パラフィンと混合した液状炭素を水銀の代用とする研究を行ってきた。そこで本研究では、液状炭素電極を用いて、塩化物イオンの実ポテンシャルの測定を試みた。

【実験】以下のセルのセル電位を、高入力インピーダンス(200 TΩ)のエレクトロメーターを用いて測定した。測定はファラデーケージ内で行った。



図1の装置を用いて測定した。KCl水溶液をガラスセルへ流し、ガラス管より溢れさせた。ガラスセルの周りには25°Cの循環水を流し、ガラスセル内の水溶液の温度を一定に保った。ガラス管の中央にステンレス鋼製のキャピラリーを配置し、炭素滴を約15秒間隔で、溶液と触れないように滴下させた。炭素滴との電気的接触は、ステンレス鋼製のキャピラリーを介して行い、キャピラリーの他の部分は熱収縮チューブで被覆した。

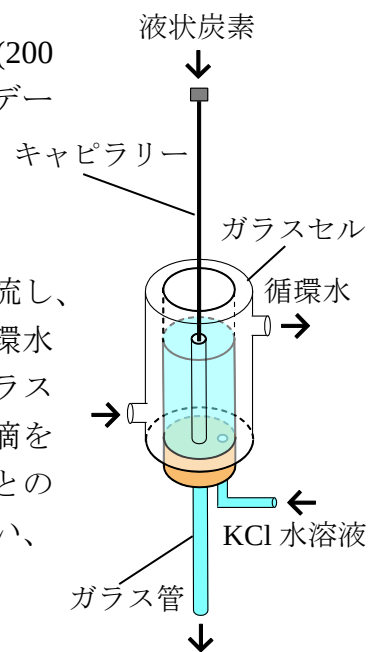


図1 セル図。

【結果と考察】KCl水溶液の濃度を1 mM~100 mMの範囲で変え、セル電位を測定した。この測定結果より、活量が1の時の塩化物イオンの実ポテンシャルは、 $-310 \pm 10 \text{ kJ mol}^{-1}$ と求まった。水銀電極を用いた場合の文献値は $-324 \pm 0.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ であり[1]、異なる実験系にも関わらず、比較的近い値が得られた。また、測定された塩化物イオンの実ポテンシャルから銀/塩化銀電極の単極電位（絶対電位）を計算することができ、 $4.6 \pm 0.2 \text{ V}$ と求まった。

[1] J. B. Farrell and P. McTigue, *J. Electroanal. Chem.*, **1967**, 63, 1224.

# P17 二電極式での電気化学測定における安定した酵素電極反応実現のための条件検討

(京大院農) <sup>かつべ</sup>○勝辺 <sup>りゅうたろう</sup>隆太郎・<sup>きたずみ</sup>北隅 <sup>ゆうき</sup>優希・<sup>しらい</sup>白井 <sup>おさむ</sup>理・<sup>かのう</sup>加納 <sup>けんじ</sup>健司

【緒言】二電極式での電気化学測定は作用極と対極の二つの電極のみで実施される。そのため、参照電極を系に組み込む回路が不要であり、電位を印加して電流を測定する簡便な測定を実現できる。ただし、印加電位は作用極と対極間の電位差となるため、作用極への印加電位は通常の参照電極を基準とする電位で表現できない。酵素電極反応は酵素による酸化還元反応と電極による酸化還元反応の共役反応であり、メディエーターと呼ばれる低分子酸化還元物質の存在により多くの酸化還元酵素に対して適応可能である。二電極式での電気化学測定における安定した酵素電極反応を実現するには、対極電位の安定化が必要である。そこで、対極面積の増大や電極表面への酸化還元対の修飾による対極の電位緩衝能について検討した。また、実際の酵素電極反応へ適用した。

【実験】作用電極にはグラッシーカーボン電極、対極にはグラッシーカーボン電極、カーボンフェルト電極もしくは金電極を用いた。比較用の三電極式測定においては参照電極として銀 | 塩化銀電極を用いた。グラッシーカーボン電極はアルミナ粒子(0.05  $\mu\text{m}$ )で研磨し、超音波洗浄した。カーボンフェルト電極は長方形状(タテ 5 cm、ヨコ 1 cm)に切断して使用した。金電極は銀塩化銀インクを塗布し、室温で一晩乾燥させて使用した。フェロセンジメタノールを溶解させたリン酸緩衝液中において二電極式・三電極式でのサイクリックボルタンメトリーにより対極電位の安定性を評価した。また、horseradish peroxidase と  $\text{H}_2\text{O}_2$  を緩衝液に加え二電極式での測定が酵素電極反応に及ぼす影響を検討した。

【結果】対極にグラッシーカーボン電極を使用し、作用極と対極の電極表面積比を 1:1 とした系では充電電流のみが観測された。対極にカーボンフェルト電極を使用し、対極表面積を極端に大きくした系では拡散律速の可逆なボルタモグラムが観測された。しかし、溶液中の酵素電極反応に適用した場合、溶存メディエーターの酸化体・還元体比の変化に伴う対極電位の変化が大きく、基質濃度が変動する系に対する安定した測定は困難であった。対極に銀塩化銀インクを塗布した金電極を使用した系では拡散律速の可逆なボルタモグラムが観測され、溶存メディエーターの影響を受けない安定した酵素電極反応を実現できた。銀 | 塩化銀の酸化還元対で規定される電位がインクの物質質量に由来する電位緩衝能により安定化されたため、測定中の対極電位が安定したと考えられる。

# P18 アズレン類の液液界面イオン移動

## ボルタンメトリー

(信州大理) <sup>やじまさとし</sup> ○矢島敏司・<sup>たつみ</sup> 巽 <sup>ひろすけ</sup> 広輔

【緒言】アズレン類は抗炎症作用を有しており、うがい薬等の医療薬として用いられている。しかしながらその物理化学的パラメータと薬理活性との相関についての研究はあまり行われていない。

液液界面イオン移動ボルタンメトリーは、イオン単独の疎水性の尺度である標準移動電位を与えるので、これまでに様々な薬剤の活性を論ずる際に用いられてきた。本研究では水溶性アズレン類の液液界面イオン移動ボルタンメトリーを行い、標準移動電位を決定した。加えて中性分子である脂溶性アズレン類については、液液界面近傍で電解し、生成したカチオンの界面移動に伴う電流シグナルの観測を行った。

【実験】水溶性アズレンとしてグアイアズレンスルホン酸 ( $\text{GAS}^-$ )、エグアレン ( $\text{EG}^-$ )、イソプロピルアズレンスルホン酸 ( $\text{IPAS}^-$ )を用いた。アズレン類はナトリウム塩として水相に添加した。0.05 M テトラペンチルアンモニウム=テトラフェニルボレートを含むニトロベンゼン溶液(NB)と 0.025 M 硫酸リチウムを含む水溶液との界面電位差を制御し、イオン移動に伴う電流を記録した。

脂溶性アズレン類についての測定では、油相側の界面近傍に透析膜と厚さ 0.5 mm のカーボンフェルト電極(CFE)を設置した。バイポテンショスタットを用い、CFE の電位と界面電位差を制御しながら測定を行った。

【結果】3 種の水溶性アズレンの液液界面イオン移動ボルタンメトリーを行った結果、いずれも一価の陰イオンの可逆な移動波を観測することができた。例として  $\text{EG}^-$  の結果を右図に示す。標準移動電位  $\Delta\phi^\circ$  はそれぞれ  $\text{GAS}^-$ : -86 mV  $\text{EG}^-$ : -84 mV  $\text{IPAS}^-$ : -274 mV と求められた。

脂溶性アズレンとしてグアイアズレンを用い、電解生成したカチオンの界面移動を観測した結果についても報告する。

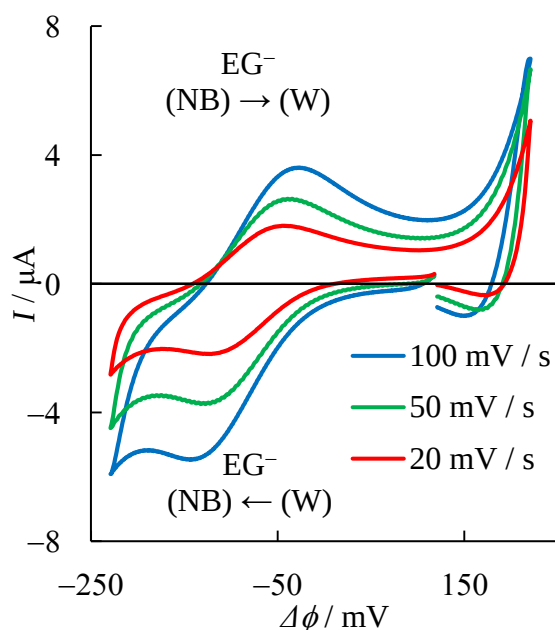


図 0.25 mM  $\text{EG}^-$  のイオン移動ボルタモグラム

# P19 ITO 電極上でレドックス活性分子と接合したプルシアンブルー結晶のイオンゲート機能

(<sup>1</sup> 中央大院理工,<sup>2</sup> 山形大理) ○<sup>さとうひろあき</sup>佐藤弘章<sup>1</sup>・<sup>おざわひろあき</sup>小澤寛晃<sup>1</sup>・<sup>かないづかかつひこ</sup>金井塚克彦<sup>2</sup>・<sup>くりはら</sup>栗原

<sup>まさと</sup>正人<sup>2</sup>・<sup>はがまさあき</sup>芳賀正明<sup>1</sup>

【緒言】金属-有機構造体(MOF)はナノ空孔を持つことから気体分子の貯蔵・分離などで最近注目されている。レドックス活性を持つ MOF を表面上に固定した SURMOF では電位などの外部信号により空孔内へのイオン・分子の取り込みが制御できる。例えば、プルシアンブルー(PB)は面心立方構造を持ち MOF のひとつで、酸化還元に伴いイオンの出入りが起こることがよく知られている。この PB とレドックス活性分子をつなぎ PB の電子移動を制御することができれば、新しい分子デバイスや電荷貯蔵に応用することができる。最近、我々はホスホン酸アンカー基を持つ Ru-NP 錯体が ITO 電極上に吸着し、その基板上で PB ナノ結晶が自発的に析出することを見出した。そこで、この ITO||(Ru-NP)<sub>n</sub>(PB)構造内の PB ナノ結晶中へのイオンや電荷の取り込みが接合部位の Ru-NP 錯体により制御できるか検討した。

【実験および結果】ITO 基板表面に 4 脚型ホスホン酸アンカー基と 2,3,5,6-テトラピリジルピラジンを経橋配位子とする Ru 二核錯体(Ru-NP)を逐次積層させた ITO 基板を Fe<sup>3+</sup>水溶液と[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>水溶液の混合溶液に一定時間浸漬させると、PB ナノ結晶が自発的に表面に均一に析出し、ITO||(Ru-NP)<sub>n</sub>(PB)構造を持つヘテロ接合膜(n=1,2,3 etc.)が生成する。このヘテロ膜の Ru-NP の積層数が増加するにつれて PB から ITO 電極への直接の電子移動が抑えられて、

ITO||(PB) 膜 や ITO||(Ru-NP)<sub>1</sub>(PB) (n=1)で見られる 2 個のピークが Ru-NP 三層膜(n=3)では 1 個のピークに変化する(Fig.1)と同時に EQCM の質量変化にも大きなヒステリシスが観測された。この酸化前後の PB 修飾基板では XPS から K<sup>+</sup>イオンが還元により取り込まれ酸化により放出されることから、K<sup>+</sup>イオンの出し入れを電位で制御できるイオンゲート機能が発現していることが明らかとなった。

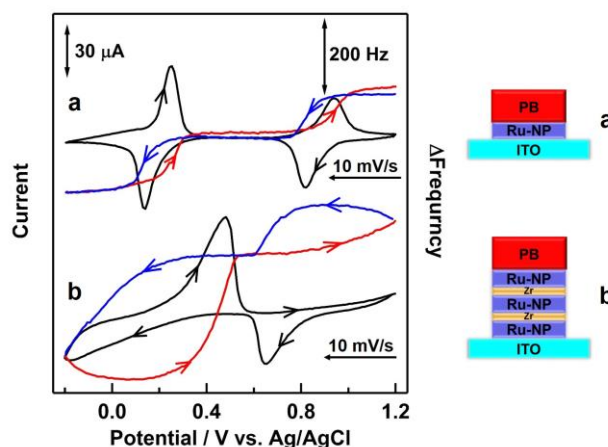


Fig.1 ITO||(Ru-NP)<sub>n</sub>/PB の 0.1 M KCl 水溶液中での CV および EQCM ; (a)n=1, (b)n=3

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

# P20 Close 型バイポーラ電極システムを用いる 参照電極の液絡を必要としない 多点アンペロメトリック検出法の開発

いのうえ やすだ く み いけがわ み ほ いとう さ さ き たかひろ  
(東北大院環境) ○井上(安田)久美・池川未歩・伊藤-佐々木隆広・  
い の こうすけ し く ひ と し ま つ え と も か ず  
伊野浩介・珠玖 仁・末永智一

【緒言】参照電極が集積化された小型電極チップを作製する場合、液絡の作り込みが問題になる。本研究では、Close 型バイポーラ電極システムを利用することで、液絡を不要とした多点アンペロメトリ検出チップを試作して評価した。

【方法】ガラス基板上にフォトリソグラフィで8個の測定セルと1個の補助セルを持つ電極チップを作製した(図1A)。測定セル内の駆動電極(a)はPdで作製し、その他の電極はAuで作製した。参照電極(e)にはAg/AgClインクを塗布した。測定セルにそれぞれ0.1-0.9 mM フェロセンメタノール(FeMeOH)溶液(0.1 M HEPES, 0.1 M KClを含む)、補助セルに2.5 mM  $K_4[Fe(CN)_6]$ 、2.5 mM  $K_3[Fe(CN)_6]$ 、3 M KClを含む水溶液を入れ、電極 a, d, e をそれぞれポテンショスタットの作用極(WE)、対極(CE)、参照極(RE)端子に接続した。マルチポテンショスタットの8個の作用極端子それぞれに各測定セルの駆動電極を接続して、同時に8サンプルの計測を行った。

【結果と考察】検出電極(b)での反応が図1Bに示す系全体の反応を律速する条件下において、検出対象物質(本実験ではFeMeOH)の定量が可能になる。まず、サイクリックボルタンメトリでこの条件の検討を行い、REに対してWEに-0.2 Vを印加すると、0-0.5 mM FeMeOHを定量できることを確認した。この条件でアンペロメトリを行い、FeMeOH濃度に比例したファラデー電流を得ることができた。本手法では参照電極の液絡が不要で、さらに、Ag/AgClインク成分が漏出しても検出に影響しない。本手法はアンペロメトリによる定量分析において、参照電極を集積化した小型電極チップを、印刷工程だけで簡易に作製できる画期的な技術である。

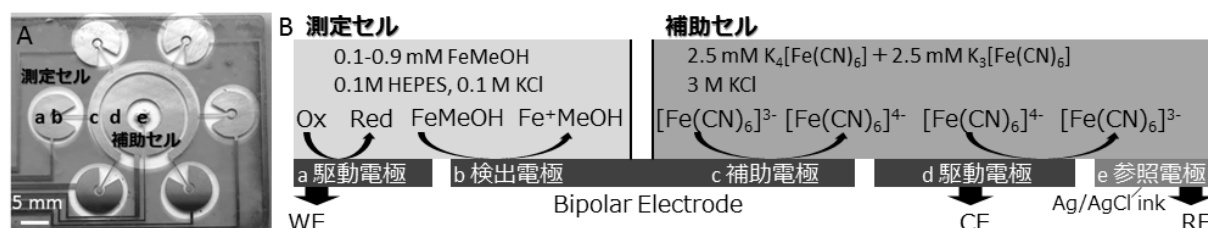


図1 試作電極チップの写真(A)とアンペロメトリによるフェロセンメタノール定量時の反応機構(B)。図Bは図Aのa-eの断面の模式図で、図Aのa-eは図Bの電極名に付したa-eと対応する。

# バイオ LSI を用いたホウレンソウ 幼葉の光合成活性及び光合成阻害剤に よる影響のリアルタイムイメージング

(東北工大院工<sup>1</sup>, 東北大院環境<sup>2</sup>)

すぎうらやまと あんくしゅ ぶらさど いのうえ やすだ く み い の こうすけ  
○杉浦大和<sup>1</sup>, Ankush Prasad<sup>1</sup>, 井上(安田)久美<sup>2</sup>, 伊野浩介<sup>2</sup>,  
まつえともかず かさいしげのぶ  
末永智一<sup>2</sup>, 葛西重信<sup>1</sup>

## 【1.緒言】

植物組織からの酸素生産をイメージングする手法としてこれまで蛍光法や走査型電気化学顕微鏡 (SECM) が報告されている. SECM は蛍光プローブを必要とせず非破壊的な計測が可能な方法であり, 安川らは, プロトプラストでのイメージングに成功している<sup>(1)</sup>が, SECM は電極走査に時間がかかるため, 葉などの大型組織のイメージングは困難である. そこで我々は 400 点同時計測可能で経時的にイメージを取得できるバイオ LSI<sup>(2)</sup>を用いて, 植物組織の光合成活性リアルタイムモニタリングを行うことを検討した. 本研究では, バイオ LSI を用いて, ホウレンソウの幼葉に白色光を照射した際に光合成の明反応で産生される酸素のリアルタイムイメージングと光合成阻害剤である DCMU による光合成活性への影響を検討した.

## 【2.方法】

### 2.1 バイオ LSI の作製

LSI 回路上にフォトリソグラフィとスパッタリングを用いて直径 40  $\mu\text{m}$  のセンサ白金電極を 20×20 個アレイ状に 250  $\mu\text{m}$  間隔で作製した. チップを配線基板に固定し, パッド部とコネクタ部を金ワイヤでボンディングし, 測定用ウェルとなるポリカーボネートフレームを接合した. ウェル内の配線部はポリジメチルシロキサンで絶縁した.

### 2.2 DCMU を用いた光合成活性リアルタイムモニタリング

バイオ LSI を実体顕微鏡 (Leica S8APO) 上に設置し, ウェルにリン酸緩衝液および Ag/AgCl 参照電極, 対極 (Pt 線) を導入した. ホウレンソウ幼葉をメスで 5×2 mm 程度の大きさに切り, センサ電極上に設置した (Fig.2(A)). 葉に光が当たらないようにアルミカップで覆い, Pt 電極 400 点に -0.5 V vs. Ag/AgCl を印加し, センサ電極上の酸素がほぼすべて還元されて電流が安定した後, 顕微鏡観察用の白色光を 30 klx (光量子 400  $\mu\text{mol} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ ) の強度で約 30 分間照射した. 還元電流の上昇を確認した後 DCMU 最終濃度 5  $\mu\text{M}$  を滴下した (Fig.1).

## 【3.結果・考察】

Fig.2(B)に示すようにホウレンソウ幼葉に光を照射すると, 照射前には見られなかった還元電流が葉を配置した部分に見られた. また, 5  $\mu\text{M}$  DCMU を添加すると葉を配置した部分で還元電流値の減少を確認できた (Fig.2(C)-(D)). Fig.3 に示すように DCMU 添加後約 18 分で初期電流値に戻った事を確認できた. これは光合成明反応による酸素の産生と DCMU による光合成阻害に起因すると考えられる.

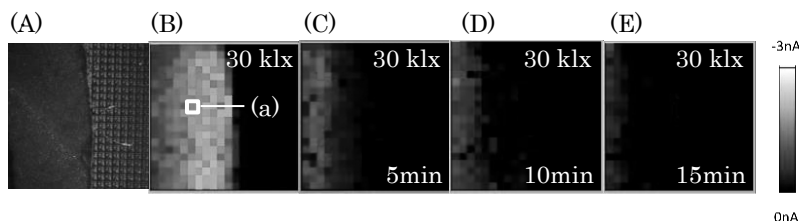


Fig.2 バイオ LSI を用いた DCMU 添加による光合成活性リアルタイムイメージングの結果

(A) センサ部分拡大写真. (B) 照射後 5 分後のイメージング結果.  
(C)-(E) DCMU 滴下後の電気化学イメージング結果.

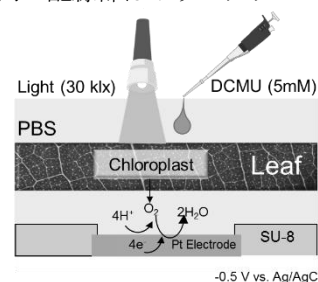


Fig.1 バイオ LSI のある測定点での植物組織からの酸素産生検出の概念図.

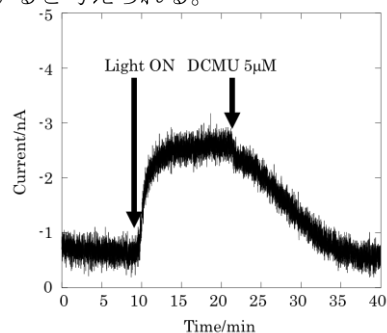


Fig.3 30 klx の白色光を照射し 5  $\mu\text{M}$  DCMU を添加した時のセンサ(a)点で取得したアンペログラム.

(1) T. Yasukawa, et al., Chem. Lett., 28, 975-976, (1999). (2) K.Y. Inoue, et al., Lab Chip. 5, 848-856, (2015).

**P22**

**講演中止**



## P23 水中の金単結晶表面において電位でコントロールされた油滴の変形：ヘキサデカン及び 1,2-ジクロロエタンの挙動

(長崎大院工<sup>†</sup>、長崎大工<sup>‡</sup>) ○<sup>さ</sup>相樂<sup>た</sup>隆正<sup>も</sup>、<sup>ろ</sup>諸岡<sup>て</sup> 哲朗<sup>こう</sup>、<sup>なり</sup>河野<sup>え</sup> 有映<sup>‡</sup>、  
<sup>よし</sup>吉永<sup>な</sup> 優汰<sup>‡</sup>

**【緒言】** 電極上の油滴は、電位で制御できる最も単純なセルモデルであり、半開放反応系としての応用、電気二重層が巨視的状态に与える目に見える効果の攻究など、従来から解析的電気化学の興味ある対象である。水に不溶なヘキサデカン(HD)は、水との界面張力が高く( $\gamma_{O/W} = 53 \text{ mN/m}$ )、液量によらず Au(1 1 1)面上で滴をなし、全面に展開する電位は見いだせない[1]。一方、液液界面の電気化学研究で広く用いられる 1,2-ジクロロエタン(DCE)は  $\gamma_{O/W} = 28 \text{ mN/m}$  で、水との間の相互飽和溶解度が大きい(室温で、水: 127 mM, DCE: 82 mM)。また、内部回転で変化する双極子を持ち、Au(1 1 1)面に対して安定な吸着配向の存在が予想される。これら油滴の形状は、Young の式  $\gamma_{S/O} + \gamma_{O/W} \cos \theta = \gamma_{S/W}(E)$  ( $\theta$  は接触角)に基づいて議論できるが、直接、電位が支配できる界面張力は、Au/水界面の  $\gamma_{S/W}$  である。そのため、共存塩のアニオン特異吸着なども油滴の変形に重要な影響を与えると予見できる。

本講演では、上記のように性質が異なる HD と DCE の水中電極上油滴に注目し、変形挙動とそれを支配する因子について検討した結果を報告する。

**【実験】** アニールした Au(1 1 1)単結晶ディスク電極または多結晶 Au 電極への油相の付着は、以下の 4 通りの方法で行った: (i) HD のヘキサン溶液と接触させたのちヘキサンを蒸発、(ii) HD 滴 (1  $\mu\text{L}$ ) を Au(1 1 1)に付着、(iii) DCE 飽和 0.05 M  $\text{KClO}_4$  水溶液と、それと平衡化した Ar ガスとの界面に Au(1 1 1)を水平付着、(iv) 上記(iii)の後に電解質水溶液中でシリンジを用いて DCE 滴 (1  $\mu\text{L}$ ) を付着。Ag/AgCl sat'd KCl 参照極を用い、0.05 M  $\text{KClO}_4$  水溶液を基礎溶液として室温で測定した。

**【結果】** DCE は Au(1 1 1)電極に、 $-0.6 \text{ V}$  では吸着しないが、pzc 付近で、見かけの pzc を negative シフトして吸着した。5 mV/s の電位掃引下での Au(1 1 1)電極上 1  $\mu\text{L}$  滴(電極表面から下方に吊り下げ配置)の  $\theta$  は、HD と DCE いずれも negative 電位領域側で上昇した。0.0 V と  $-0.6 \text{ V}$  の間での  $\theta$  の変化幅は DCE の方が大きく、この差は、両者の  $\gamma_{O/W}$  の差をもとに Young の式でほぼ説明できた。このことは、 $\gamma_{S/W}(E) - \gamma_{S/O}$  の値の電位依存性は、DCE 相には前述のように水が溶解し、滴の外側の Au 面には DCE が吸着するものの、HD と同等であることを意味している。

水に溶解しない HD、ドデカン、スクアランのほか、水との相互溶解性があるニトロベンゼンの油滴も、多結晶 Au 電極上で  $-1.0 \text{ V}$  ないし  $-1.2 \text{ V}$  まで negative な電位にすると、 $\theta$  が  $150^\circ$  を超え、超撥油性を示した。DCE では、Au(1 1 1)単結晶、多結晶 Au 電極いずれでも、およそ  $-0.8 \text{ V}$  でほぼ球形となって落下した。これは、S/O 界面の付着力が DCE では小さいことを暗示している。

HD の Au(1 1 1)電極での  $\theta$ -E 曲線は、水溶液中に共存させた KBr の濃度に依存して、 $\text{Br}^-$  吸着電位領域で変化した。共存する特異吸着種の油滴変形に与える効果が、 $\gamma_{S/W}(E)$  のみへの効果として Young 式で説明できるのかに関し、DCE での結果も含めて報告する予定である。

**【参考文献】** [1] T. Morooka, S. Murakawa, A. Konomi, D. Goto, T. Sagara, *J. Electroanal. Chem.*, **779** (2016) 25-33.

# 高粘度高濃度ビオロゲン溶液における電子ホッピング反応の解析

(長崎大院工) ○浦川 <sup>うらかわ</sup> 洸郁<sup>ひろふみ</sup>, 池田 <sup>いけだ</sup> 知弥<sup>ともや</sup>, 田原 <sup>たはら</sup> 弘宣<sup>ひろのぶ</sup>, 相樂 <sup>さがら</sup> 隆正<sup>たかまさ</sup>

【緒言】 高濃度のレドックス種を含む溶液のレドックス応答は、レドックス種の物理拡散による寄与と、レドックス種間の電子ホッピングによる寄与が含まれる。ボルタモグラムから電子ホッピングの寄与を見出すために、ボルタモグラムのレドックス種濃度依存性を測定し、Dahms-Ruff モデルに当てはめて解析することが多い。しかし、レドックス種の濃度を増加させていくと溶液の粘度が増加して物理拡散係数が減少するため、電子ホッピングの寄与をボルタモグラムから見出すことは容易ではない。そこで本研究では、物理拡散を抑えるために高粘度溶媒を用い、高濃度ビオロゲン溶液のビオロゲン還元体の電子ホッピング速度を電子スピン共鳴(ESR)から見積もり、マイクロ電極を用いたボルタモグラムに対する電子ホッピングの寄与や機構を明らかにすることを目的とする。

【実験】 メチルビオロゲンジクロリド(MV)のエチレングリコール(EG)溶液およびグリセリン(GL)溶液(濃度  $C_{MV} = 10 \sim 1000$  mM)を調製した。ESR 測定およびサイクリックボルタンメトリー(CV)ともに支持電解質無しで測定した。ESR 測定では、ジチオナイトでビオロゲンの還元体を生成させ、濃度を 0.1 mM 程度(吸収スペクトル)に調製した。得られた ESR スペクトルを Liouville-von Neumann 方程式を用いたシミュレーションでフィッティングし、電子ホッピング速度を算出した。CV 測定は、金マイクロ電極( $r = 4.4 \mu\text{m}$ )を作用極、参照極はバイコールガラスで液絡した Ag/AgCl sat'd KCl (EG もしくは GL 溶液)とし、対極には金コイルを用いた。限界電流から見かけの拡散係数( $D_{app}$ )を見積もった。

【結果と考察】 図 1 には、典型的な ESR スペクトルを示した。EG 溶液では、MV の濃度増加に伴って、200 mM までは超微細構造が観測されるスペクトルで交換広幅化し、それ以降は交換先鋭化したシングレットが見られた。一方、GL 溶液では、超微細構造が見られつつも、低濃度から幅広いシングレットが見られ、単純な交換先鋭化、交換広幅化では説明できない。電子ホッピングに寄与しているラジカル種と電子ホッピングに寄与していないラジカル種の 2 成分系のスペクトルであると解釈すると、GL 中では、物理拡散が極めて遅い系の電子ホッピングであると考察できる。Stokes-Einstein 式による拡散係数から MV の接触距離を想定した  $\delta = 1.0$  nm を物理拡散するのに要する時間を見積もると、4.5 ns (EG 溶液)、210 ns (GL 溶液)である。ESR から見積もられた電子ホッピングに必要な時間は 1 M 溶液でそれぞれ 91 ns (EG 溶液)、250 ns (GL 溶液)であった。CV から得た拡散係数による拡散時間はそれぞれ 6.3 ns (EG 溶液)、180 ns (GL 溶液)であった。CV から得た GL 溶液の拡散時間は電子ホッピングに必要な時間に迫っていることが分かった。総合すると、EG 溶液の CV は平均場モデルの振る舞いとして理解でき、GL 溶液中では、パーコレーション的振る舞いとして理解可能であることが分かった。

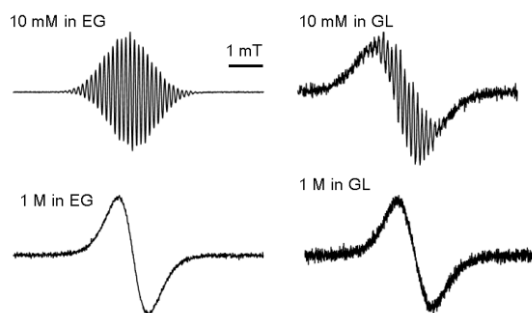


図 1. EG および GL 溶液中の MV 還元体の ESR スペクトル.

## P25 海洋生態系評価のための微量炭酸系計測システムの開発-標準海水の利用と重金属の濃縮除去

(産総研<sup>1</sup>・東大院理<sup>2</sup>・(有)メビウスアドバンステクノロジー<sup>3</sup>・JST-CREST<sup>4</sup>)

さとう ゆかり やまもとしょうじ へんみあきひで かやね はじめ  
○佐藤 縁<sup>1,4</sup>、山本将史<sup>2,4</sup>、辺見彰秀<sup>3</sup>、茅根 創<sup>2,4</sup>

**【緒言】** 大気中への二酸化炭素排出量の増加や温暖化など、環境の変化に伴い、海洋酸性化の問題も年々深刻化している。海洋の酸性化が実際にどのように進んでいるのか、生体系に短期的・長期的にどのような影響を与えるのかについて検討するためには、海洋環境の現場においてpHやアルカリ度などをその場でリアルタイムに計測していくことが重要である。本研究では、小型、省電力、長期安定的に、微量かつ連続で海洋の炭酸系（pH-アルカリ度）をフロー系で測定するシステムを構築することを目標とし、炭酸系測定のための電極の評価を小型装置でテストした結果について報告する。今回は、標準海水中に含まれる安定剤としてのごく微量水銀の除去について検討した結果を報告する。

**【実験】** 高さ2m、150kg の現行システム(連続炭酸系計測システム)を参考に、小型化し、かつ計測性能を落とさないようにするために、各要素を小型化した試作機を作製し、これを用いて様々な要素技術の確認を行った。pH 電極はガラス電極として Radiometer、HORIBA、Orion など各社の電極を用い、さらにイオン感応性電界効果トランジスタ(ISFET)タイプの電極として HORIBA の電極の他、および試作した ISFET 電極を合わせて用いた。系に合わせて各種ポンプも合わせて検討した。水銀は炭素電極、金電極で濃縮し、還元脱離によって検出した。

**【結果】** pH 測定の小型装置の試験にあたり、標準海水(水銀濃度  $1.5 \times 10^{-7} \text{M}$ )を用いた。自作小型装置では排出にあたり、これが十分に希釈されており、下水道への排出基準以下になっていることを確認している( $2.5 \times 10^{-8} \text{M}$ )。図1は海水サンプル中で水銀を濃縮し、検出した結果を示しており、基準値以下の水銀濃度でも検出できることを確認できた。

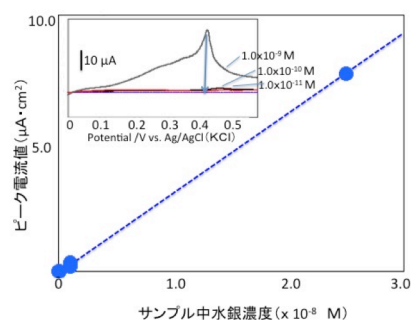


図 1.金電極を用いた水銀の検出.サンプル海水中の水銀とピーク電流の関係。

## P26 Dendritic Pt nanofibers formed by the electron transfer at the ionic liquid | water interface

(京大院工) ○Yu Zhang, Naoya Nishi, Ken-ichi Amano, Tetsuo Sakka

Pt nanostructures with various morphologies represent particular chemical and physical properties for diverse application fields. For instance, a kind of 1-dimensional nanostructure such as nanowires or nanofibers, has tremendous surface area and thus may have high activity for catalysis. On the other hand, dendrites also provide numerous narrow gaps contributing as “hot spots” for SERS with a good conductivity inside and between the nanostructures. On the basis of the previous research result in our lab —formation of gold dendritic nanofibers at highly hydrophobic ionic liquid (IL)|water (W) interface[1], we further developed the IL|W two phase method for the synthesis of dendritic nanofibers of Pt. By adding  $\text{K}_2\text{PtBr}_4$  into W and reducing agent tri-p-tolylamine (TPTA) into a highly hydrophobic ionic liquid trihexyltetradecylphosphonium tetrakis(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)borate ([THTDP][TFPB]), Pt dendritic nanofibers are spontaneously generated at the IL|W interface. IL plays important roles as a capping reagent and a structure directing reagent in the process. By employing ion transfer and electron transfer voltammetry at the IL|W interface, electrochemical mechanism of the redox reaction has been studied (Fig.1). Spontaneous net reaction for the formation of the dendritic nanofibers of Pt can be decomposed to the ion transfer of  $\text{PtBr}_4^{2-}$  and the electron transfer between TPTA and  $\text{PtBr}_4^{2-}$  across the IL|W interface.

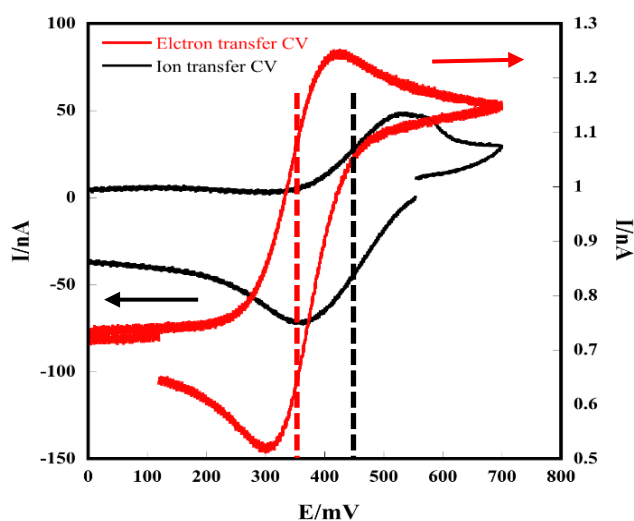


Fig. 1 CVs at the IL|W interface for the ion transfer of  $\text{PtBr}_4^{2-}$  (black) and for the electron transfer (red) between TPTA in IL and  $\text{PtBr}_4^{2-}$  in W. Scan rate:  $100 \text{ mVs}^{-1}$ .

[1] N. Nishi, T. Kakinami, T. Sakka, *Chem. Commun.*, 51 (2015) 13638-13641.

# P27 2 電子反応する 9,10-アントラセンジアミン誘導体のボルタモグラム

(福井大院工) <sup>にしうみとよひこ</sup>○西海豊彦・<sup>うえおかりょうすけ</sup>上岡 良 輔

【緒言】アントラセンの 9,10 位に酸化還元サイトとしてジフェニルアミノ基をそれぞれに導入すると、アミンに結合している芳香環と、アントラセンが立体障害により取り得る安定構造が制約され、可逆な電気化学的 2 電子同時酸化還元反応を示した。アントラセン基をフェニル基に換えたフェニレンジアミン誘導体(図 1, **PhDA**)を 2 電子酸化還元反応のモデル物質として、ボルタモグラムの電流値を比較した。

【実験】9,10-アントラセンジアミン誘導体(図 1, **AnDA**)は、(1)アントラキノンとアニリンの脱水縮合反応、(2)還元、(3)Ullmann カップリング反応による、2 級アミンへの 4-ヨードアニソールの導入(収率 25%)の 3 段階を経て新規合成し、マススペクトル、NMR により同定した。電気化学測定は、直径 0.1 mm または、1.6 mm の Pt disk 電極で、0.1 mM ジクロロメタン溶液(0.1 M TBAP 添加)にて行った。

【結果】直径 1.6 mm の Pt 電極による CV 測定の結果、AnDA について、ピーク電流値と、掃引速度の平方根は、比例したことから、電極への吸着種はない。小さいサイズの電極を用いた CV 測定の結果を図 2 に示した。PhDA では、フェロセンの酸化還元電位基準で、 $-0.05$  V と  $0.45$  V にそれぞれ 1 電子の酸化還元波が観測されたが、AnDA では、 $0.30$  V に酸化還元波が 1 つ観測された。ネルンストの式を用いて、酸化還元電位と電流値の傾きから、電子移動数  $n$  を求めると、PhDA ではそれぞれ、 $n = 1.11, 0.83$  となったが、AnDA では、 $n = 1.85$  となり、2 電子反応していることが示唆された。PhDA と AnDA の 2 電子分の限界電流値は、それぞれ、 $5.2$  nA,  $3.8$  nA となった(図 2)。 $I_s = 4nFC^*Da$  の式とストークスアインシュタインの式から、酸化還元活性な化学種の体積比を見積もると、AnDA の体積は、PhDA に対して 2.5 倍大きいことになる。分子量を考慮すれば、AnDA の酸化還元種は、2 量体を形成していると考えられる。

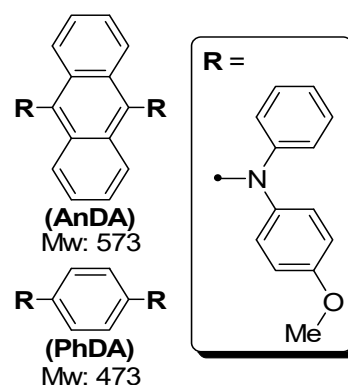


図 1 Structure of molecules having two amine moieties as redox sites.

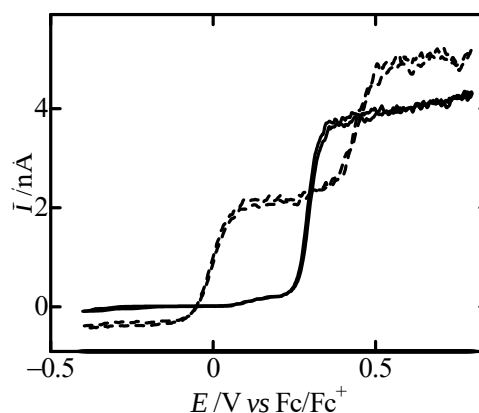


図 2 Cyclic voltammograms of 0.1 mM AnDA(—) and PhDA(---) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  at  $\phi$  0.1 mm Pt disk electrode. Scan Rate: 1 mV/s.

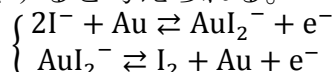
# P28 イオン液体 | 金電極界面における ハロゲン化物イオンによる電極の溶出を伴う 酸化還元挙動: 電気化学 SPR を用いた研究

(京大院工) みやたけひろゆき ○宮武宏行・西 にし 直哉・天野健一・作花哲夫 なおや あまのけんいち さつ か て つ お

我々はこれまでにイオン液体(IL) | 電極界面において、電気化学表面プラズモン共鳴法(ESPR)を用いて、電極界面で IL 中の電気二重層構造が緩慢緩和すること<sup>[1]</sup>を見いだした。ESPR は SPR と電気化学測定を組み合わせたものであり、電位変化に対する界面近傍の屈折率変化を SPR 共鳴角変化として高感度に追跡することができる。さらに、ESPR を用いて IL 中のフェロセンの酸化還元反応を追跡すること<sup>[2]</sup>や、IL 中のハロゲン化物イオンの酸化還元反応過程において金表面がエッチングされること<sup>[3]</sup>がわかった。このエッチング現象が IL 構成アニオンにより促進されているのではないかと考え、本研究では ESPR を用いて、IL | 金電極上での  $I^-/I_2$  の挙動について異なる IL 構成アニオンからなる複数の IL を用いて調査した。また  $I^-$  と比較して、同じハロゲン化物イオンである  $Cl^-$  を用いた場合についても検討を行った。

IL の構成カチオンには 1-octyl-3-methylimidazolium ( $C_8mim^+$ ) および、1-butyl-3-methylimidazolium ( $C_4mim^+$ )、構成アニオンには bis(nonafluorobutanesulfonyl)amide ( $C_4C_4N^-$ ) および bis(trifluoromethanesulfonyl)amide ( $C_1C_1N^-$ ) を用いた。 $I^-$  や  $Cl^-$  の IL カチオン塩を一定の濃度で IL に溶解させた。電気化学測定には、作用極に金薄膜(膜厚 50 nm)を蒸着した SF15 ガラス基板、対極に白金線、擬似参照電極に Ag/AgCl 線を用いた。サイクリックボルタンメトリー測定(CV)と同時に SPR 共鳴角シフト(SPR 曲線)を記録した。

$I^-$  を含む  $C_8mimC_4C_4N$  の CV には 2 つの酸化還元ピーク対が観測された。これらは先行研究<sup>[4]</sup>から以下の式と対応すると考えられる。



SPR 共鳴角は 1 段階目の酸化(還元)と同時に正(負)シフトし、2 段階目では負(正)シフトした。このシフトは CV のデジタルシミュレーションと化学種の分極率計算から半定量的に再現できた。また、目視での金の溶出は観測されなかった。 $I^-$  の代わりに  $Cl^-$  を溶解させても 1 段階の酸化還元を示したこと以外は同様の結果となった。

$I^-$  を含む  $C_4mimC_1C_1N$  でも、CV に 2 つの酸化還元ピーク対が観測された。一方、SPR 共鳴角では、それぞれの酸化(還元)と共にシミュレーションで再現できない大きな正(負)シフトが観測された。さらに ESPR 測定後に共鳴角が正シフトしたままであった。ESPR 測定を繰り返し行ったあと金の溶出が目視によって分かった。これらより測定後の正シフトが、金膜厚の減少に起因することが分かった。また  $Cl^-$  を溶解させても 1 段階の酸化還元反応を示し、 $I^-$  の場合と同じく ESPR 測定後に共鳴角が正シフトしたままであった。このことから ESPR 測定後の正シフトはハロゲン化物イオンによらず、IL 構成イオンによって金の溶出が加速している可能性が示唆される。当日はこの 2 種以外の IL に関する分析結果も報告する予定である。

## 参考文献

- [1] N. Nishi, Y. Hirano, T. Motokawa, T. Kakiuchi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 11615 (2013).
- [2] 池田陽一, 西 直哉, 天野健一, 作花哲夫, *Rev. Polarogr.*, **60**, 229 (2014) (学会要旨).
- [3] 宮武宏行, 西 直哉, 天野健一, 作花哲夫, *Rev. Polarogr.*, **61**, 232 (2015) (学会要旨).
- [4] C. L. Bentley, A. M. Bond, A. F. Hollenkamp, P. J. Mahon, J. Zhang, *Anal. Chem.*, **85**, 11319 (2013).

## P29 $\text{ZnTiO}_3$ を使用した色素増感型太陽電池の作製および最適化

(<sup>1</sup> 東海大理・<sup>2</sup> 東海大院理) ○小松真治<sup>1</sup>・新熊 誠<sup>2</sup>・岡庭悠人<sup>1</sup>・清田拓也<sup>2</sup>

【緒言】色素増感型太陽電池（DSSC）は低コストおよび理論上高い変換効率を有するため、低炭素社会実現に向けて有望な次世代の太陽電池である。しかし、実際の変換効率は従来のシリコン太陽電池よりも低いことが課題である。変換効率を向上させるため、開放電圧およびバルク中の電子拡散係数が大きく優れている<sup>1)</sup>とされている酸化亜鉛（ $\text{ZnO}$ ）を使用する。しかし、 $\text{ZnO}$  は、自身のバンド間励起によって光溶解するだけでなく、酸溶解するという欠点がある。本研究では、 $\text{ZnO}$  を化学的に安定な酸化チタン（ $\text{TiO}_2$ ）と複合化することで、両者の性質を持つ電極材料の作製を試みる。本講演では、固相法によって合成した  $\text{Zn-Ti}$  複合酸化物（ $\text{ZnTiO}_3$ ）電極を用いた DSSC の電池性能について報告する。

【実験】 $\text{ZnO}$  粉末および  $\text{TiO}_2$  粉末をボールミルで 1 日間混合した。この粉末を  $800^\circ\text{C}$ 、10 時間で焼成した。得られた粉末の一部をビーズ粉砕装置によって粉砕した。粉砕した粉末および未粉砕の粉末を、それぞれポリエチレングリコールとトリエチレングリコールとの混合物中に加えた。そこに、トリトン X-100 水溶液を加えて、超音波照射を行なった。上記方法によって調製したペーストをスキージ法で ITO 基板導電面上に塗布し、 $500^\circ\text{C}$  で 1 時間焼成した。この得られた薄膜を  $\text{ZnTiO}_3$  膜とした。増感色素には、マーキュロクロムを用いた。マーキュロクロム液に  $\text{ZnTiO}_3$  膜を暗所かつ室温で浸漬した。色素修飾  $\text{ZnTiO}_3$  膜を作用極とし、Pt スパッタ ITO 基板を対極とした。電解液には  $0.05 \text{ M I}_2 + 0.1 \text{ M KI}$  in 炭酸プロピレンを用いた。 $\text{ZnTiO}_3$  について XRD 測定や FE-SEM 観察などの表面解析によって、および組み立てたセルについて  $i$ - $V$  測定や電気化学交流インピーダンス測定によって評価を行なった。

【結果】 $i$ - $V$  曲線から、ビーズ粉砕装置を用いた粉砕による電池性能の向上が確認された（図 1）。しかし、電池性能は従来の  $\text{TiO}_2$  ベースの DSSC よりも低い。これは、FE-SEM 観察から、 $\text{ZnTiO}_3$  の粒子径が  $70 - 600 \text{ nm}$  と大きいためであると考えられる。現在、より小さな粒子径の  $\text{ZnTiO}_3$  を得るため、粉砕条件を検討している。

1) C. J. Raj, et al., *J. Alloy. Compd.*, **537**, 159 (2012).

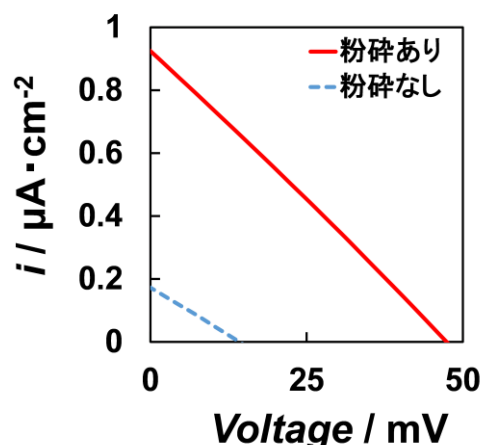


図1  $\text{ZnTiO}_3$  膜を用いた DSSC の  $i$ - $V$  曲線における製膜前の  $\text{ZnTiO}_3$  への粉砕の有無に対する依存性



# CoTiO<sub>3</sub> およびポリアニリンを用いた 薄膜電極材料の創製および評価

(<sup>1</sup> 東海大院理・<sup>2</sup> 東海大理)    ○北 <sup>きた</sup> 聡司<sup>1</sup>・小松真治<sup>2</sup>

【緒言】本研究では、貯蔵可能な化学エネルギーに太陽エネルギーを変換する方法の1つとして、水を燃料とした可視光応答型の光燃料電池負極材料を創製している。光燃料電池とは、光エネルギーを化学エネルギーに変換するデバイスである。具体的には、光触媒を電極導電面に塗付し、その電極への光照射により燃料を分解するものである。光触媒による水分解反応は、太陽光と水からカーボンフリーで水素を生成できる方法である。本研究では、電極材料として、Pechini 型ゾルゲル法<sup>1)</sup>を用いて CoTiO<sub>3</sub> を合成している。本法は、固相法に比べて、簡便で、高表面積化や高均一化が可能で、かつ低温合成が可能な合成法である。本講演では、水を光酸化する光触媒活性をもつ一方で、高い電荷再結合性が問題視される CoTiO<sub>3</sub> 膜内の電荷の再結合を抑制する目的で、ポリアニリン薄膜を CoTiO<sub>3</sub> 膜上に創製し、その評価結果について発表する<sup>2,3)</sup>。

【実験】物質質量比で Ti : Co = 1 : 1 で各種金属イオンを含有したゾルゲル分散液を 450℃で一晩仮焼し、前駆体を得た。この前駆体を 450℃で1時間焼成して得られた金属粉末を粉碎し、700℃にて1時間焼成した。得られた CoTiO<sub>3</sub> の 1.5 wt%分散液を調製し、FTO 基板上に 77.5 μL/cm<sup>2</sup> となるように塗付した。塗布後の基板を、150℃で一晩乾燥後、450℃で1時間焼成した。また、FTO 基板上または Au ディスク電極に被覆させるポリアニリン膜は、電界重合法により基板または電極上に析出させた。これらの操作により得られた CoTiO<sub>3</sub> 膜、ポリアニリン膜もしくは CoTiO<sub>3</sub> 膜上に積層したポリアニリン膜被覆 FTO 基板または Au ディスク電極を用いて、電気化学測定、表面科学測定、および光照射実験などを行なった。

【結果】電気化学交流インピーダンス測定結果から得た Mott-Schottky プロットの傾きから、CoTiO<sub>3</sub> は n 型半導体であり、ポリアニリンは p 型半導体であることが分かった。また、フラットバンド電位はそれぞれ、-0.889 V vs. SHE (25℃) および 0.553 V vs. SHE (25℃) であることが分かった。今後は、ポリアニリン膜を積層した CoTiO<sub>3</sub> 膜を用いた光照射実験などを行う。

1) P. A. Lessing, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **68**, 1002-1007 (1989).

2) Y. Qu, et al., *Chem. Cat. Chem.*, **6**, 265-270 (2014).

3) K. Wangkawong, et al., *J. Colloid Interface Sci.*, **454**, 210-215 (2015).

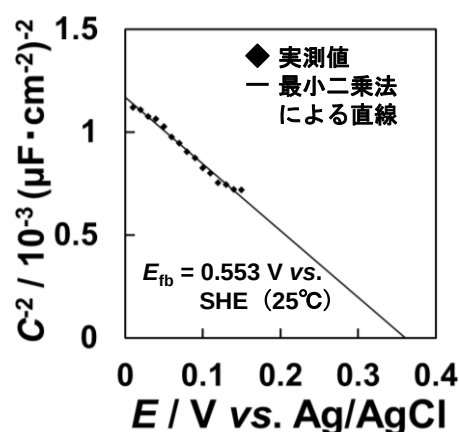


図 1 ポリアニリン膜の Mott-Schottky プロット



# P31 イオン液体の界面構造の緩和はリチウムイオン存在下でどう変わるのか？： 電気化学 SPR による構造解析

(京大院工) ○新井 <sup>あらい</sup> 建、西 <sup>たける</sup> 直哉、片倉誠士 <sup>にし</sup>、天野健一 <sup>なおや</sup>、作花哲夫 <sup>かたくらせいじ</sup>

【緒言】イオン液体 (IL) | 金電極界面における電気二重層構造が電位変化に対して緩慢に緩和することを当研究室では明らかにしてきた<sup>1</sup>。また、IL に Li 塩を添加すると IL を構成するアミドアニオンの種類によって電気二重層構造が大きく異なることが推測されている<sup>2</sup>。そこで本研究では電極表面近傍における屈折率変化を追跡できる電気化学表面プラズモン共鳴法 (ESPR) を用いることで IL への Li 塩添加が、IL の電気二重層における構造緩和に及ぼす影響を検討した。

【実験】本研究で測定した IL の構成カチオンには 1-butyl-3-methylimidazolium ( $C_4mim^+$ )、構成アニオンには bis(trifluoromethanesulfonyl)amide (TFSA<sup>-</sup>)、bis(fluorosulfonyl)amide (FSA<sup>-</sup>)を用いた。これらの IL に Li 塩を飽和濃度まで添加し、同種アニオン Li 塩添加試料 ( $C_4mimTFSA+LiTFSA$ 、 $C_4mimFSA+LiFSA$ )、異種アニオン Li 塩添加試料 ( $C_4mimTFSA+LiFSA$ ) を調製した。ESPR 測定は波長 670 nm の単色光を用いた。0.4V の電位幅で電位ステップさせ、同時に SPR 共鳴角シフト( $\Delta\theta$ )を記録した。また、RC 時定数( $\tau_{RC}$ )を求めるために交流インピーダンス測定を行った。 $\tau_{RC}$  は界面の構造をバルクの構造と等しいと仮定した際の界面の充電に要する時間である。電気化学系とは別にアッペ屈折率計を用いて屈折率測定も行った。

【結果】電位を正 (負) 方向にステップさせた結果、いずれの試料においても、カチオンとアニオンのモル屈折率の差に依存する $\Delta\theta$ が正 (負) 方向に緩慢緩和した。これは、カチオンはモル屈折率が小さく、アニオンはモル屈折率が大きいためである。フィッティングにより、電位の正 (負) 方向ステップに対する $\Delta\theta$ の緩和時定数 (それぞれ $\tau_p$ ,  $\tau_n$ )、緩和の幅 ( $\Delta\theta$ ) を算出した。

$\Delta\theta$ について、同種アニオン Li 塩添加の場合は IL のみの場合に比べて 3 分の 1 以下に減少した。これは、一つにはキャパシタンスが減少していたことから、界面で再配列するイオンの数が減少したためと考えられる。また、Li 錯アニオンのモル屈折率が TFSA<sup>-</sup>や FSA<sup>-</sup>に比べて小さいことが屈折率測定から確かめられたので、これも原因として考えられる。一方、IL のみの場合に比べて異種アニオン Li 塩添加の場合では $\Delta\theta$ に変化があまり見られなかった。これは Li 塩添加によりキャパシタンスの減少があまりなかったことと矛盾しない。しかし、Li 錯アニオンのモル屈折率が低いこととは矛盾するため、Li 錯アニオンの界面イオン層が高密度になり局所的に大きな屈折率を保っている可能性が考えられる。

時定数については、同種アニオン Li 塩添加の場合は、IL のみの場合に比べて $\tau_p$ ,  $\tau_n$ ,  $\tau_{RC}$  は全て増加するという傾向を示した。これにより、バルクの粘性増大と同程度に界面構造の粘性も増大していると考えられる。一方で、異種アニオン Li 塩添加の場合は、IL のみの場合に比べて $\tau_p$ は 2.3 倍大きくなり、 $\tau_n$ は 0.36 倍に小さくなり、 $\tau_{RC}$ はほぼ変化がなく、緩和時定数の非対称性が顕著であった。これは、 $Li^+$ と二種類のアニオン TFSA<sup>-</sup>、FSA<sup>-</sup>が界面で多核混合錯アニオンを形成しているためではないかと考えている。正方向ステップにおいては多核混合錯アニオンの界面への物質移動による構造化が遅いこと、また負方向ステップでは多核混合錯アニオンの結合の一部が切れて電極から乖離しやすいことが予想される。

## References

- 1) N. Nishi, Y. Hirano, T. Motokawa, T. Kakiuchi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15 (2013) 11615.
- 2) M. Yamagata, N. Nishigaki, S. Nishishita, Y. Matsui, T. Sugimoto, M. Kikuta, T. Higashizaki, M. Kono, M. Ishikawa, *Electrochim. Acta.*, 110 (2013) 181.

## P32 液中のレーザー誘起プラズマにおける局所熱平衡状態の評価：原子の励起温度と分子の回転温度の比較検討

(京大院工) ○<sup>ほんだ たかや あまの けんいち にし なおや さっか てつお</sup>本多 恭也、天野 健一、西 直哉、作花 哲夫

〔緒言〕 液中の固体表面にパルスレーザーを集光させると、表面でアブレーションが起こり、プラズマが生成される。プラズマの発光スペクトルの測定により、固体表面および液中溶存種の元素分析を行うことが可能であり、この手法をレーザー誘起ブレイクダウン分光法 (LIBS) という。この手法はサンプルの前処理が不要であり、液体中の固体表面のその場で高速な分析を行うことができるという特長を有することから、電解析出物のその場モニタリング法としての応用が期待できる。合金析出の場合、検量線を用いずに電解析出物の定量分析をするためには、析出物とプラズマ中の原子の組成比が一致し、かつプラズマ中で原子の遷移に関わる全ての準位のポピュレーションがボルツマン分布に従う、すなわちプラズマ中で局所熱平衡状態が成り立つ必要がある。しかしながら液中のレーザー誘起プラズマが局所熱平衡状態にあることは自明ではなく、これまでの研究でも結論には至っていない。そのため本研究では、レーザー誘起プラズマの局所熱平衡状態を評価することを目的とし、プラズマの発光スペクトル測定から種々の原子の励起温度を求め、比較した。また分子の振動温度、回転温度についても検討を行った。

〔実験〕 波長 1064 nm、パルス幅 100 ns、エネルギー 6 mJ のパルスレーザーを、空気中および水中の銅亜鉛合金板に集光照射し、プラズマの発光スペクトルを測定した。得られたスペクトルに、ボルツマン分布を仮定した理論式をフィッティングすることで、Cu 原子と Zn 原子の励起温度をそれぞれ求めた。次に、液中溶存種について調査するために、0.2 M ZnSO<sub>4</sub> 水溶液中の Cu 板において同様の実験を行った。また、水中の Al 板をターゲットに実験を行い、プラズマ中で生成した AlO 分子の振動、回転準位の遷移を伴う発光スペクトルを得た。

〔結果〕 得られたスペクトルへの理論式のフィッティング (Fig. 1) の結果、空気中における Cu 原子と Zn 原子の励起温度はそれぞれ  $9100 \pm 100$  K、 $13600 \pm 600$  K であり、両者の値は大きく異なった。一方、水中における励起温度はそれぞれ  $6500 \pm 200$  K、 $6300 \pm 400$  K と近い値であった。また、ZnSO<sub>4</sub> 水溶液中の Cu 板において、励起温度はそれぞれ  $6000 \pm 100$  K、 $5600 \pm 700$  K であった。このように液中において両者が近い値を示したことは、液中のレーザー誘起プラズマにおける局所熱平衡の成立を支持する結果である。

今後 AlO 分子の発光スペクトルの解析から振動温度、回転温度を求めることで、プラズマ中の反応により生じた分子についても平衡が成り立つのか検討し、当日発表する予定である。

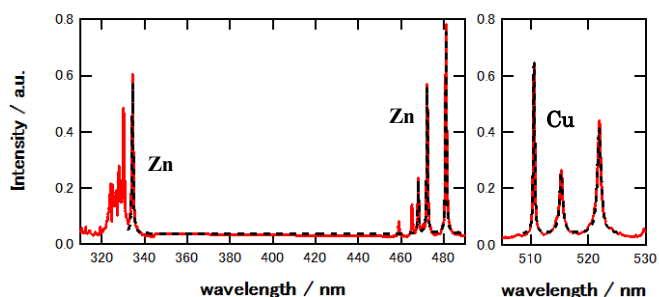


Fig. 1 Emission spectra (solid line) of the plasma produced on Cu-Zn alloy in water and their fitting curves (broken line).

# イオン液体 | 水界面における電子移動により作製する金・ポリチオフェンのヤヌス型コンポジット：反応中の界面電位制御が与える影響

(京大院工)○<sup>やじまいくみ</sup>矢島郁実・<sup>にし</sup>西 直哉・<sup>なおや</sup>天野健一・<sup>あまのけんいち</sup>作花哲夫

【緒言】 油水二相系は金属ナノ粒子を作製する手法として広く知られており、チオールを還元剤かつ保護剤として利用した Brust 反応[1]がよく知られている。さらに油水界面を空間選択的な反応場とした場合には、界面電位差制御による反応速度・粒径の制御が期待できる。我々は油の代わりにイオン液体(IL)を用いて IL|水(W)界面における電子移動により金の析出を行い、界面に金の樹枝状ナノファイバーが生成することを見出している[2,3]。さらに、IL|W 界面で  $\text{AuCl}_4^-$  とチオフェントリマー( $\text{T}_3$ )を自発的に酸化還元反応させて、新規な構造の金・ポリチオフェン( $\text{Au-T}_3$ )複合体を作製してきた[4]。本発表では、IL|W 界面の電位制御がその構造に与える影響を調べた結果を報告する。

【実験】 IL には trioctylmethylammonium bis(nonafluorobutanesulfonyl)amide (TOMAC<sub>4</sub>C<sub>4</sub>N)を採用した。IL 相に 10 mmolkg<sup>-1</sup>の 2,2',5,2''-terthiophene ( $\text{T}_3$ )を溶解させた。 $\text{T}_3$ の酸化剤かつ金の前駆体として W に  $\text{HAuCl}_4$  10 mM を溶解させた。IL-W 二相系を形成させてガラス管中に一週間静置した。生成物の構造を走査型電子顕微鏡(SEM)で分析した。液液界面サイクリックボルタンメトリー(CV)を用いて反応の電子移動(ET)・イオン移動(IT)過程を検討した。また、ポテンシオスタットを用いて IL|W 界面電位差を制御しながら、 $\text{AuCl}_4^-$  と  $\text{T}_3$  を酸化還元反応させた。

【結果】 IL-W 二相系を形成させて一週間後に IL|W 界面に黒い膜が生成した。この系の CV を測定した結果、ET と IT がカップルし、電気的中性を満たしながら反応が自発的に進行する系であることを確認した。自発反応で得られた生成物を SEM で観察した結果、生成物は金マイクロアーチンが付着したフラットな  $\text{T}_3$  面(W側)と樹枝状金ナノファイバーが付着した花びら状構造の  $\text{T}_3$  面(IL側)を持つヤヌス型の  $\text{Au-T}_3$  複合体であることが分かった。また、外部電圧印加により IL|W 界面電位差を制御しながら  $\text{Au-T}_3$  複合体を作製した。まず、開回路電位よりも負電位(W側をより負電位)に設定をして酸化還元反応させた。一日後には界面の一部に黒い生成物が得られた。また、反応後の IL 相が黄色に着色していたので、 $\text{AuCl}_4^-$  が W から IL へ移動したと考えられる。水相が無色になっていたのを確認し、電位制御を止めて放置したところ、自発反応が進み、さらに一日後、界面が黒い膜で覆われた。次に、開回路電位よりも正電位に設定をして反応させた結果、一日後、界面に黒い生成物が得られた。この場合は IL 相が黄色に着色せず、 $\text{AuCl}_4^-$  の W から IL への移動が妨げられたと考えられる。発表当日にそれぞれの生成物の構造を報告し、IL|W 界面の電位制御が与える影響について議論する。

## References

- [1] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. Schiffrin, R. Whyman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 7 (1994) 801.
- [2] N. Nishi, T. Kakinami, T. Sakka, *Chem. Commun.*, 51 (2015) 13638.
- [3] 柿並達也, 西 直哉, 天野健一, 作花哲夫, *分析化学*, 65 (2016) 157.
- [4] 矢島郁実, 柿並達也, 西 直哉, 天野健一, 作花哲夫, *Rev. Polarogr.*, 61 (2015) 276 (学会要旨) .

# P34 イオン液体界面における金ナノ構造の 界面活性性能：分光エリプソメトリー による評価

(京大院工) ○<sup>たかしな ひろき にし なおや あまの けんいち さつ か てつお</sup>高階 広樹、西 直哉、天野 健一、作花 哲夫

【緒言】当研究室では、イオン液体 | 水界面を横切る電子移動を利用することにより、新規の金属ナノ構造として樹枝状の金ナノファイバーが生成することを報告している[1]。そのような一次元的に異方性の高い構造の形成機構については、水とイオン液体の粘度差などの観点から考察されているが[2]、界面分光学的手法などでその場観察はされていない。そこで、本研究では前述した金ナノファイバーの形成機構解析に向けた基礎的研究として、同じく一次元的に異方的な金ナノロッドの水およびイオン液体の表面における界面活性性能の評価を行った。手法として、界面における分子スケールの構造が解析可能な分光エリプソメトリーを用いた。

【実験】水および親水性イオン液体  $C_2mimBF_4$  (1-methyl-3-ethylimidazolium tetrafluoroborate) による金ナノロッドの分散液の表面における分光エリプソメトリー測定を行った。また、液バルクの UV-Vis 吸収スペクトルも測定した。金ナノロッドの水分散液は、短軸、長軸の長さ  $10\text{ nm} \times 38\text{ nm}$ 、濃度  $>30\text{ }\mu\text{g mL}^{-1}$  のものを Sigma-Aldrich から購入し、濃度をそれぞれ 0.5, 1, 2, 3 倍にしたものを用いた。濃度が 2, 3 倍のものは原液を遠心分離にかけ、上澄み液を取り除くことにより調製した。金ナノロッドの  $C_2mimBF_4$  分散液は、 $C_2mimBF_4$  と金ナノロッドの水分散液を混合し、水を蒸発させることにより調製した。入射角は  $60^\circ$ 、 $70^\circ$ 、 $80^\circ$  の3通り、波長範囲は  $300 \sim 850\text{ nm}$  で測定し、純粋な水や  $C_2mimBF_4$  もあわせて測定した。p 偏光の s 偏光に対する位相差  $\Delta$  および振幅比  $\tan\Psi$  の  $\Psi$  を、濃度に注目して比較した。

【結果】水を用いた場合、UV-Vis 吸収スペクトルには  $510\text{ nm}$  と  $780\text{ nm}$  に LSPR ピークが見られた。それらのピーク強度は調べた濃度領域で濃度に比例しており、金ナノロッドがバルク中で分散していることが分かった。一方、 $\Delta$  スペクトルにおいて、金ナノロッド存在下では特に低波長域で  $\Delta$  が負にシフトした。 $\Delta$  の負シフトは金ナノロッドがバルクより界面で高濃度に存在し、界面の屈折率を上昇させたためと考えられる。さらに、2 倍と 3 倍の濃度でナノロッドが空間選択的に界面のみにおいて凝集することが目視により確認された。また、 $\Delta$  スペクトルに LSPR ピーク波長付近での特徴的な変化は見られなかった。これは、用いた金ナノロッドのアスペクト比がおおよそ 4 であり、異方性は比較的小さく、界面での配向性も小さいためであると考えられる。 $C_2mimBF_4$  を用いた時は、1 倍の濃度の時点ですでに液バルクで凝集していた。 $\Delta$  スペクトルは水の場合と同様に負にシフトしており、金ナノロッド凝集体の界面濃縮が示唆される。金ナノロッドが  $C_2mimBF_4$  中で水中よりも凝集しやすい原因として、イオン液体はデバイ長が短く静電反発が小さいことが一因として考えられる。

[1] N. Nishi, T. Kakinami, T. Sakka, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 13638-13641.

[2] 柿並達也, 西直哉, 天野健一, 作花哲夫, *分析化学*, 2016, **65**, 157-161.

# P35 電位差測定を用いた異化金属還元細菌の還元機構の解析

(阪府大院工) ○石木健吾<sup>いし き けん ご</sup> 椎木<sup>しい ぎ</sup> 弘<sup>ひろ し</sup> 長岡<sup>なが お か</sup> 勉<sup>つと む</sup>

【緒言】異化金属還元細菌である *Shewanella oneidensis* は汚泥や汚水中に含まれる有機物を消費して電子を生成し、溶存する酸素を電子受容体として代謝を維持している。一方、嫌気性条件においては酸素に代わり金属イオンに電子を受け渡して還元し、金属ナノ粒子を生成することが知られている。このような機構をもつ *S.oneidensis* は、汚泥や汚水の浄化や有用金属の回収の双方の観点から注目されている。本研究では、*S.oneidensis* による金属イオン還元機構について、分光測定や顕微鏡観察、電気化学的手法を用いて詳細に調べ、反応機構の解析を行った。

【実験】液体培地で培養した *S.oneidensis* をリン酸緩衝生理食塩水に展開し、遠心分離した。得られた *S.oneidensis* を再度、生理食塩水に展開した。これらの操作を3度繰り返し、*S.oneidensis* を洗浄した。その後、リン酸緩衝液 (pH 7.0) に分散させた。この分散液に、有機物としてギ酸ナトリウム、および各種金属イオンを加え、窒素バブリングを行った。電位差測定は、作用極に金電極、参照極に Ag|AgCl 電極を用いて行った。

【結果】 細菌分散液の電位差測定を行った (Fig.1)。ギ酸を含む細菌分散液に、所定の濃度のパラジウムイオンを添加した。初期電圧 (0s) は分散液中のパラジウムイオン濃度に依存し、1.6 mM のとき最大であった (+0.3 V)。電圧は時間の経過とともに緩やかに減少し、1.6 mM パラジウムイオンを含む分散液では 900 s で急激に減少した。これは、分散液に含まれるすべてのパラジウムイオンが、*S.oneidensis* が生成する電子により還元されたことに起因する。

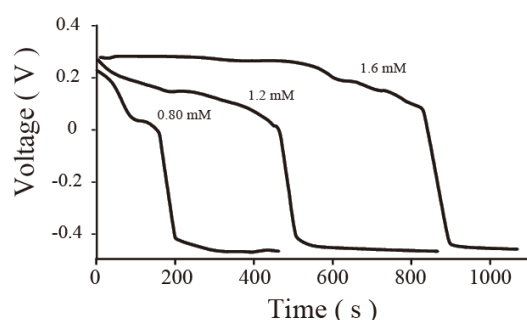


Fig.1 パラジウムイオンを含む細菌分散液の電位差—時間曲線

*S.oneidensis* はギ酸を消費して電子を生成する。この電子は代謝回路を経て膜タンパクに輸送され、細菌表面に存在するパラジウムイオンに受け渡す。*S.oneidensis* の電子生成量は菌数やギ酸濃度など、代謝を制御するパラメータに支配されている。したがって、これらのパラメータの制御により電圧プロファイルを取得し、反応解析を行う。

# P36 ビオロゲンメディエーター構造による 亜セレン酸電解還元反応の変化

(芝浦工大院理工) <sup>むらかみひろまさ</sup>○村上大昌、<sup>い か が わ きょうへい</sup>五十川 恭平、<sup>いまばやししんいちろう</sup>今 林 慎一郎

【緒言】我々はセレンオキシアニオン(セレン酸、亜セレン酸)から元素態セレンへの還元がメチルビオロゲン(MV)添加によって大幅に促進されることを利用して、排水中の有毒なセレンオキシアニオンの除去やレアメタルであるセレンの回収を電気化学的に行う可能性を検討している。ビオロゲンは電子メディエーターとして働いている(Fig.1)が、還元を促進する程度は R 基(Fig.2)によって異なることが分かった。本発表では、還元促進の程度が大きい R 基末端にNH<sub>2</sub>基を持つビオロゲンを中心に、異なるビオロゲンメディエーターを用いて亜セレン酸の電解還元反応を測定し、還元促進メカニズムについて考察した。

【実験】各ビオロゲン(Table 1)を 1 mmol dm<sup>-3</sup> 含む 0.1 mol dm<sup>-3</sup> リン酸に 2 mol dm<sup>-3</sup> NaOH を添加して pH を変化させながら、一段目の還元のサイクリックボルタモグラム(CV)中点電位について pH 依存性を測定した。次いで、各ビオロゲンを 1 mmol dm<sup>-3</sup> 含む 0.1 mol dm<sup>-3</sup> リン酸緩衝液(H 7.0)で、亜セレン酸添加時の還元電流の増分(触媒電流値  $\Delta i$ )の亜セレン酸濃度依存性を測定した。いずれの測定でも、溶液は Ar バブリングで除酸素し、作用極に Glassy Carbon 電極、参照極に Ag/AgCl(飽和 KCl)、対極に白金黒線を用いた。

【結果】各ビオロゲンの CV 中点電位を Table 1 に示す。溶液の pH を変化させたと、各ビオロゲンの拡散係数は 4 ~ 6 cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> で大きく変化しないが、R, R' 基に COOH, NH<sub>2</sub> 基を含む CEV, AEV, AEEV, APEV の中点電位は pH 依存性を示す。酸化体(+2)、還元体(+1)の酸解離定数をそれぞれ  $pK_a$ ,  $pK'_a$  とすると、AEEV は 6.7, 7.7, APEV は 9.5, 10 であった。この結果から NH<sub>2</sub> 基がビピリジウムの N<sup>+</sup> 基に近い程プロトン化したときに大きな静電反発が働くために  $pK_a$ ,  $pK'_a$  が酸性側にシフトすることが分かる。ふたつの NH<sub>2</sub> 基を持つ AEV のオーバーオール  $pK_a$ ,  $pK'_a$  は 6.0, 8.4 であり、 $pK_a$  と  $pK'_a$  の差が AEEV の約 2 倍になった。これは、各 NH<sub>2</sub> 基の酸解離定数が異なり 2 段階でプロトン解離していることを示唆する。AEV, AEEV はどちらも  $pK'_a > 7$  であり、pH 7.0 では少なくともひとつの NH<sub>3</sub><sup>+</sup> 基を持つことを示唆する。一方、CEV の  $pK_a$ ,  $pK'_a$  はそれぞれ 3.5, 4.1 であり、pH 7.0 では酸化体、還元体ともに COO<sup>-</sup> 基を持つ。

30 mmol dm<sup>-3</sup> 亜セレン酸を添加した際の  $\Delta i$  を各ビオロゲンについて Table 1 に示す。R 基が電荷を持たない PV に比べ、CEV では  $\Delta i$  が減少したが、AEV, AEEV, APEV では増加した。NaCl を添加してイオン強度を増加させても、PV や AEV, AEEV, APEV では  $\Delta i$  はほとんど変化しないが、CEV では大きく増加した。このことから、CEV と亜セレン酸の間には静電反発が働き、亜セレン酸還元促進能を低下させていると推測される。R 基が正電荷を有するが、脱離するプロトンを持たない TAPEV の  $\Delta i$  は AEV, AEEV, APEV のように大きくならず、NH<sub>2</sub> 基を持つビオロゲンについて観測された大きな  $\Delta i$  は NH<sub>3</sub><sup>+</sup> 基がプロトン供与体として働くことに起因する可能性を示す。

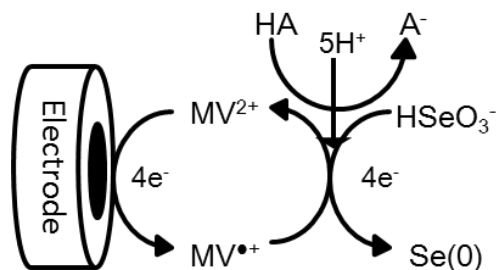


Fig.1 MV による亜セレン酸のメディエーター型電極還元機構

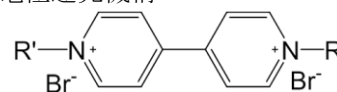


Fig.2 ビオロゲンの構造

Table 1 利用したビオロゲンの構造と中点電位と 30 mmol dm<sup>-3</sup> 亜セレン酸共存時の  $\Delta i$

|       | R                                                              | R'                                            | $E_{1/2}$<br>[V] | $\Delta i$<br>[mA cm <sup>-2</sup> ] |
|-------|----------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|------------------|--------------------------------------|
| PV    | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>                                  | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>                 | -0.628           | 1.65 ± 0.43                          |
| CEV   | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> COOH                             | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> COOH            | -0.597           | 0.734                                |
| AEV   | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub>                  | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub> | -0.519           | 2.86 ± 0.062                         |
| AEEV  | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub>                  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                 | -0.576           | 3.41 ± 0.34                          |
| APEV  | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> NH <sub>2</sub>                  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                 | -0.604           | 4.31                                 |
| TAPEV | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> N <sup>+</sup> (Me) <sub>3</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                 | -0.588           | 0.881                                |

# P37 モデル電極を用いた金属-空気二次電池 空気極三相界面の局所反応解析

(京大院工, 京大院地球環境) いけざわあつし みやざきこうへい ふくつかともかず あべたけし  
池澤篤憲・○宮崎晃平・福塚友和・安部武志

【緒言】金属-空気二次電池空気極の電極反応は電解質、酸素、電極触媒が会う三相界面でのみ起こることが知られており、空気極の高出力化のためには三相界面の挙動を調べるのが重要となる。しかし、複雑な構造を有するガス拡散電極では、三相界面の挙動を調べることは容易ではない。そこで、三相界面の挙動を調べるために構造が単純な部分浸漬電極をモデル電極として用いた例が過去に報告されている<sup>[1]</sup>。部分浸漬電極は、平滑な電極触媒を電解液に浸漬させ、垂直方向に引き上げることによって電極触媒上にメニスカスを成長させた電極である。我々はこれまで、モデル電極触媒として白金担持ガラス状炭素電極 (Pt/GC) を用いた部分浸漬電極を構築し、金属-空気二次電池空気極三相界面の局所反応解析を行ってきた<sup>[2]</sup>。本研究では、三相界面における物質輸送プロセスをより詳細に解析することを目的として、領域分割白金電極をモデル電極触媒として用い、メニスカス内の電流や抵抗の分布を測定した。

【実験】領域分割白金電極の白金担持部 (10 mm) を電解液に完全浸漬させ、白金担持部の下端が液面となる高さまでマイクロメーターを用いて引き上げることで部分浸漬電極を構築した。作用極に部分浸漬電極、対極に白金線、参照極に水銀-酸化水銀電極 (Hg/HgO) を用いた三極式セル、および作用極、対極に白金セグメントを用いた二極式セルを構築した。電解液には酸素およびアルゴンを飽和させた KOH 水溶液を用い、同一組成の混合ガスをセル内にフローしながら電気化学測定を行った。

【結果】定電位分極測定を行ったところ、液膜内下部のセグメントでは高過電圧条件下で限界電流が認められたが、その値はフィックの拡散方程式から算出される値よりも低く、酸素分圧との比例関係も認められなかった。液膜内の KOH 濃度の上昇、液膜の厚みの変化、液膜への酸素の溶解抵抗の寄与が理由として考えられる。まず、交流インピーダンス測定により、電極電位及び液膜内の直流イオン電流による液膜のイオン抵抗変化を測定した。電極電位による変化はほとんど認められなかったが、イオン電流が大きくなるにつれて、液膜のイオン抵抗が減少する挙動が認められた。イオン抵抗の減少に対する KOH 濃度変化の影響を見積もるため、Bennion らのイオン輸送式を用いて液膜内の KOH 濃度勾配を計算し、イオン抵抗の変化を求めた<sup>[3]</sup>。イオン電流が 20  $\mu\text{A}$  以下の条件では計算値と実測値に良い一致が認められ、20  $\mu\text{A}$  以上の条件では計算値は実測値よりも小さな値となった。これは、イオン抵抗の減少が液膜内の KOH 濃度の増加によるものであることを示しており、20  $\mu\text{A}$  以上の条件では液膜の厚みが減少するということを示唆している。続いて、低酸素濃度 (1081 ppm) において定電位分極測定を行った。高過電圧条件下では液膜内の全セグメントにおいて限界電流が認められ、その値はフィックの拡散方程式から算出される値と同程度であった。このことから、本実験系では液膜への酸素溶解抵抗は十分小さいことが明らかとなった。

(1) F. G. Will, *J. Electrochem. Soc.*, **110**, 145 (1963).

(2) A. Ikezawa *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **162**, A1646 (2015).

(3) J. Newman *et al.*, *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.*, **69**, 608 (1965).



# P38 イオン透過と電子透過の共役における電気的中性の破れ

(京工織大工芸科学)○南井一志、棟安研介、福山真央、前田耕治

【緒言】一般に、異相界面におけるイオン移動と電子移動の共役を電気化学的に考える場合には、各相の電気的中性を前提とする。しかし、Mitchell の化学浸透圧説においては、電子伝達系により膜内外のプロトン勾配が形成され、それによって、プロトンの膜透過による ATP 合成が駆動するといわれている[1]。この一連の過程では、電子伝達反応とプロトン透過の同時性、および、各相の電気的中性の成立は保証されていない。本研究では、Fig. 1 のような、二つの水相 (W) で挟まれた有機相 (O) からなる、イオン透過と電子透過の二つの液膜系を共通の水相 W2 で連結させ、W1 と W1' の短絡により、イオン透過と電子透過の共役が生じるようにした。この測定系を用いて、電荷透過の共役過程における電気的中性の破れの可能性を検討した。

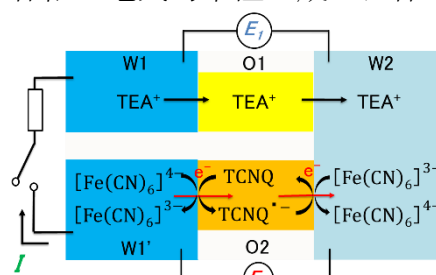


Fig. 1 測定系

【実験】イオン透過系の移動イオンとして tetraethylammonium ion を、電子透過系の酸化還元物質として W1'、W2 にそれぞれ  $K_4[Fe(CN)_6]$ 、 $K_3[Fe(CN)_6]$  を、O2 に 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (TCNQ) と  $TCNQ^{\cdot-}$  を加えた。W1、W2 の支持電解質として  $MgSO_4$  を、有機相の支持電解質として tetrapentylammonium tetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]borate (TPenATFPB) を用いた。W1 と W1' を短絡した後、放電による電流  $I$  および両透過系での膜電位  $E_1$ 、 $E_2$  の時間変化をデジタルレコーダーにより記録した。次に、イオン透過系、電子透過系それぞれに対して、共役時の共通膜電位を印加して、各透過系でのクロノアンペログラムを記録した。W1、W1' の支持電解質の濃度 ( $S_{W1}$ ,  $S_{W1'}$ ) [ $mol\ dm^{-3}$ ] を変えて共役系、イオン透過系、電子透過系の放電曲線を比較した。

【結果】Fig. 2 は、( $S_{W1}$ ,  $S_{W1'}$ ) = (0, 0.1) のときの放電曲線の比較である。共役系の放電曲線は電流の立ち上がりの時間において電子透過系に一致し、その後は、イオン透過系に漸近する傾向がみられ、また、( $S_{W1}$ ,  $S_{W1'}$ ) = (0.1, 0) のときには共役系の放電曲線と各透過系の関係が逆転し、いずれの場合も両透過系の電流は一致せず、電気的中性は成り立っていないように見える。この結果は充電電流が共役に寄与することによるものと考えて、現在、詳細に検討中である。

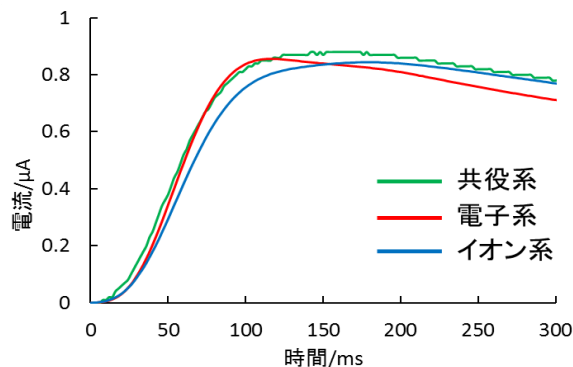


Fig. 2 (0, 0.1)における放電曲線の比較

[1] P. Mitchell, *Nature*, **191**, 144 (1961).



# P39 イオン性物質のリポソーム膜への吸着・分配—透析膜法による解析—

(京工繊大工芸科学<sup>1</sup>, 京工繊大院工芸科学<sup>2</sup>, 京工繊大大学戦略推進機構系<sup>3</sup>)

○宮城政弘<sup>1</sup> みやぎまさひろ 堀貴翔<sup>2</sup> ほりきしょう 吉田裕美<sup>2</sup> よしだ ゆ み 福山真央<sup>3</sup> ふくやま ま お 村上宏司<sup>2</sup> むらかみ こう じ 大松照政<sup>2</sup> おおまつてるまさ 前田耕治<sup>2</sup> まえだ こう じ

【緒言】膜透過ペプチド (cell-penetrating peptides: CPPs) は、細胞膜を損傷することなく効率的に細胞内への分子導入を誘導するものとして、特に薬物送達の観点から注目されている。CPP の膜透過は、疎水性アニオンの共存により促進されることが報告されているが、その膜透過機構についてはいまだに議論されている。私たちは、これまでリポソームを用いた透析膜法によって、イオン性蛍光物質のリポソーム膜への分配・吸着を評価し、それに対する共存イオンの影響を調査してきた[1]。本発表では、同法を利用して、蛍光ラベルしたカチオン性膜透過ペプチドのリポソーム膜への分配・吸着を調べた。

【実験】膜透過ペプチドとして fluorescein isothiocyanate (FITC) で修飾したカチオン性膜透過ペプチド (FITC-NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CO-(Arg)<sub>7</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>: FITC-GABA-R7) を用いた。FITC-GABA-R7 は、中性水溶液中で正味 7 価のカチオンとして存在する。1.0 × 10<sup>-1</sup> M (= mol dm<sup>-3</sup>) リン酸緩衝溶液 (pH 7.0)、1.0 × 10<sup>-6</sup> ~ 3.0 × 10<sup>-1</sup> M NaX [X<sup>-</sup> = ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>]、1.7 × 10<sup>-6</sup> M FITC-GABA-R7 を含む水相を、透析膜によって 2 相に隔て、その一方に、粒径 200 nm のリポソームを 2.0 ~ 2.7 g dm<sup>-3</sup> 添加した。分配平衡時の水相中の FITC-GABA-R7 濃度を蛍光測定によって見積り、リポソームを添加しない場合の濃度と比較することで、FITC-GABA-R7 のリポソーム膜への見かけ上の分配比  $R$  を見積もった。

【結果・考察】膜透過ペプチド ( $A^{z+}$ ) のリポソーム膜 (lip) への捕捉は、水相からリポソーム膜への分配 [Eq. (1)]、リポソーム膜中でのイオン対生成 [Eq. (2)]、リポソーム膜表面への吸着 [Eq. (3)] の 3 つの平衡に支配されると仮定する。それぞれの平衡定数は、Eq. (1)–(3) で定義される。

$$K_D = \frac{[A^{z+}]_{lip}[X^-]_{lip}}{[A^{z+}]_w[X^-]_w} \quad (1), \quad K_{ip} = \frac{[A^{z+}(X^-)_z]_{lip}}{[A^{z+}]_{lip}[X^-]^z_{lip}} \quad (2), \quad K_{ad} = \frac{N_{A^{z+}ads}}{[A^{z+}]_w N_{site,ads}} \quad (3)$$

例えば、 $z$  が 1 の場合、見かけ上の分配比  $R$  は Eq. (4) で表される。

$$R = K_{ip}K_D[X^-]_w + \sqrt{\frac{K_D}{[A^+]_w}}\sqrt{[X^-]_w} + \frac{2N_{ads}^T K_{ad}}{x(1+K_{ad}[A^+]_w)} \quad (4)$$

と表される。ここで、 $N_{ads}^T$  は単位面積あたりの総吸着サイト数、 $x$  は膜厚である。疎水性 1 価カチオンである Rhodamine 6G を用いて、抽出実験を行ったところ、Eq. (4) にしたがった分配・吸着を示すことを確認した。次に、 $A^{z+}$  として FITC-GABA-R7 を用い、同様に実験を行った。リポソームを添加しても、分配平衡後の水相中の FITC-GABA-R7 濃度に変化がなかった。この結果は、FITC-GABA-R7 が今回用いた中性のリポソーム膜に対して吸着も分配もしないということを示唆している。

[1] K. Murakami, K. Hori, K. Maeda, M. Fukuyama, Y. Yoshida, *Langmuir*, in press.

# P40 銀電極を用いる硫化物イオンのフロー クーロメトリー定量

(京工繊大院工芸<sup>1</sup>、京工繊大工芸<sup>2</sup>、京工繊大戦略推進機構系<sup>3</sup>)

は せ べ ま き さ わ だ ま な み ふ く や ま ま お よ し だ ゆ み ま え だ こ う じ  
○長谷部万希<sup>1</sup>、澤田真奈美<sup>2</sup>、福山真央<sup>3</sup>、吉田裕美<sup>1</sup>、前田耕治<sup>1</sup>

【緒言】大気汚染や水質汚染、金属の腐食などの原因物質となっている硫化物イオン  $S^{2-}$  は、空気中の酸素によって酸化されやすく、硫黄の単体やチオ硫酸イオンなどに变化しやすいため、標準溶液の調整が困難である。そのため、 $S^{2-}$  の正確で迅速な定量法が求められている。これまで、演者らは、標準溶液を必要としない絶対定量法として、テフロン製チューブの中に銀電極、参照電極、対極を設置したフローセルを用い、ハロゲン化物銀の析出に基づく、アニオンのクーロメトリーを開発してきた<sup>1)</sup>。しかし、 $Ag_2S$  の析出に基づく  $S^{2-}$  のクーロメトリーでは、全電解を達成することはできなかった。本研究では、異種アニオンの連続分析への応用を可能にするため、陽イオン交換膜製チューブ内に銀電極のみを設置し、 $S^{2-}$  の絶対定量を試みた。

【実験】内径 1 mm の陽イオン交換膜製チューブの途中に、作用電極として直径 0.8 mm の銀線を約 10 cm 挿入してフローセルとした。チューブの外周に、対極として白金電極を、参照電極として  $Ag/AgCl$  電極を設置した。チューブ内外の溶液の支持塩として 1 M (= mol dm<sup>-3</sup>)  $NaClO_4$  を用いた。サイクリックボルタンメトリーでは、 $Na_2S$  を含む 1 M  $NaClO_4$  水溶液をチューブ内に満たし、静水状態で測定した。フロークーロメトリーでは、支持塩水溶液をチューブ内部に流しながら、銀電極の上流に  $Na_2S$  を含む 1 M  $NaClO_4$  水溶液を 20  $\mu L$  注入した。 $S^{2-}$  の標準溶液は、市販の  $Na_2S$  の水溶液に酸を加えて、 $H_2S$  として  $NaOH$  水溶液内で回収したものをを用いた。 $S^{2-}$  の濃度は酸塩基滴定で定め、その後、窒素雰囲気下で保存した。

【結果と考察】サイクリックボルタモグラムによって、 $Ag_2S$  が -0.8 V より正電位で析出することを確認した。 $Ag$  の溶出により妨害されない電位で  $Ag_2S$  が析出するため、析出電気量から  $S^{2-}$  の定量を行った。しかし、電極上に  $S^{2-}$  が接触するところとしないところが共存すると、電解効率が下がる可能性が示唆された。そこで、試料溶液を電極上に 0.01 ml min<sup>-1</sup> で 10 分間流し、電極上に  $Ag_2S$  をコーティングさせてから、その状態でフロークーロメトリーを行ったところ、電解効率約 60% となり、全電解を達成することはできなかったが、コーティングする前の電解効率より高い結果となった。今後、 $Ag_2S$  の析出反応だけでなく溶出反応による定量も試み、さらに最適な電解条件を検討する。

1) 澤田、福武、吉田、前田 *Rev. Polarogr.*, **59** (2013) 195.

## 微量成分の分離・定量

(京工繊大院工芸科学<sup>1</sup>，京工繊大大学戦略推進機構系<sup>2</sup>)○なかむら ゆ い中村祐依<sup>1</sup>、よしだ ゆ み吉田裕美<sup>1</sup>、ふくやま ま お福山真央<sup>2</sup>、まえだ こうじ前田耕治<sup>1</sup>

【緒言】液液界面でのイオン移動を利用したアンペロメトリーやクーロメトリーは、血清中の電解質など、水溶液中で酸化還元反応が観察されないイオンの定量法として期待されている。しかし、通常ボルタンメトリーでは、電流が電位に依存する領域が半波電位の±数十 mV であるのに対し、測定できる電位窓は約 1 V と狭いため、相互分離や分別定量をすることが難しい。当研究室では、これまで水相と有機相を薄層にした液液界面薄層電解フローセルを開発してきた [1]。同セルでは、水相－有機相間イオン移動の迅速全電解を連続的に達成することが可能である。本研究では、薄層電解フローセルを利用して、比較的移動電位が接近している Na<sup>+</sup> と K<sup>+</sup> の分別定量を検討した。

【実験】測定には、2 電極式薄層電解フローセル [1] を用いた。試料水溶液は、スプレーサー内に形成された厚さ 50 μm、長さ 1.9 μm、幅 2 mm の流路を流れる。一方、2-nitrophenyl octyl ether (NPOE) からなる有機相は厚さ 30 μm のテフロン多孔質膜に含浸させた。水相には、各濃度の目的イオンと 10<sup>-3</sup> M MgCl<sub>2</sub> (M = mol dm<sup>-3</sup>) の支持電解質を、有機相には、目的イオンのイオノフォアである Dibenzo-18-crown-6-ether (DB18C6) と支持電解質である 10<sup>-3</sup> M bis(triphenylphosphoranylidene)ammonium tetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]borate (BTPPATFPB) を添加した。シリンジポンプによって流量 0.5 μL/min (流速 5 × 10<sup>-3</sup> m/min) に制御して水相を流した。

【結果と考察】二つの電解セルを連結させ、一段目を電解分離、二段目を検出用として用いた。予備実験として、疎水性度の異なる tetraethylammonium cation (TEA<sup>+</sup>) と tetrapropylammonium cation (TPrA<sup>+</sup>) を用い、分離のための最適条件を探した。TEA<sup>+</sup> と TPrA<sup>+</sup> の移動電流ピークの差はおよそ 0.2 V である。両イオンが抽出される電位で TEA<sup>+</sup> と TPrA<sup>+</sup> を一旦有機相にすべて抽出したのち、電位を負から正に掃引したところ、それぞれのイオンに相当する電流ピークが観察された。流量 0.5 μL/min (流速 5 × 10<sup>-3</sup> m/min)、電位掃引 0.5 mV/s の条件下で、0.94 の分離度が得られた。次に有機相に DB18C6 を添加し、Na<sup>+</sup> と K<sup>+</sup> の測定を行った。Na<sup>+</sup> と K<sup>+</sup> のピーク電位差は同じく約 0.2 V である。同様の条件でこれらのイオンの分離を試みた。

[1] Y. Yoshida, S. Nakamura, J. Uchida, A. Hemmi, K. Maeda, *J. Electroanal. Chem.*, **2013**, 707, 95.

**P42**

**講演中止**

## P43 多孔電極における電流－電位曲線形状の決定因子に関する考察

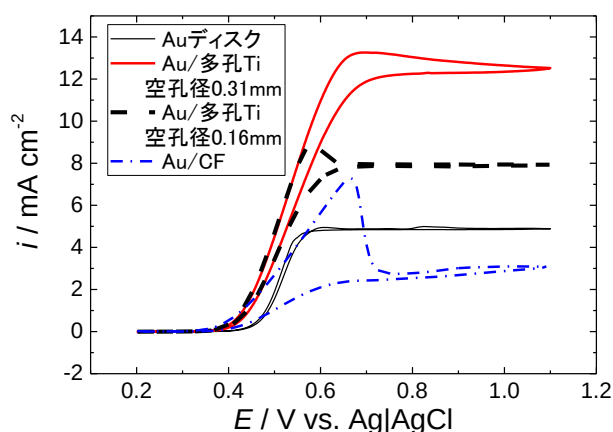
(芝浦工大院工) にしじま はるゆき てらもと こうじ ふじわら こうき いまばやし しんいちろう  
○西嶋 陽之、寺本 晃史、藤原 光希、今林 慎一郎

**【緒言】** 多孔電極は体積当りの表面積（比表面積）が大きく、限られた体積の電極で大きな電流を流すことが可能なため、レドックスフロー電池や燃料電池、各種電解などで使用されている。しかし、実効表面積に見合った電流を流すためには、電極内部への十分な反応物の供給、電極自体や電解質の抵抗低減などの課題を解決する必要がある。我々は二酸化硫黄（SO<sub>2</sub>）の電解酸化に有用な電極系を開発しているが、カーボンフェルトや多孔 Ti に金を電析した多孔電極を用いて測定した SO<sub>2</sub> 酸化の電流－電位曲線は、Fig.1 に示すように電極によって形状が異なり、実効表面積当りの電流値はいずれもディスク電極よりも小さかった。酸化特性向上のための基礎的知見として、多孔電極の構造（空孔率、空孔径、厚さ、実効表面積）、レドックス物質の種類（可逆、非可逆）や濃度、電解液フローが電流－電位曲線の形状に与える影響について考察した。

**【実験】** カーボンフェルト（厚さ 2 mm, 直径 18 mm）を 69 % HNO<sub>3</sub> に 4 時間、2.6 mol dm<sup>-3</sup> HNO<sub>3</sub> に 6 時間浸漬させることで表面を親水化した後、金コロイド溶液に 90 分浸漬させて Au/CF 電極を作製した。金めつき液中、1×1 cm の多孔 Ti (①厚さ 2 mm, 平均空孔径 0.31 mm, ②厚さ 1 mm, 平均空孔径 0.16 mm) に -0.6 V vs. Ag|AgCl で金を電析させて Au/多孔 Ti 電極を得た。作製した電極を用いて、30 mmol dm<sup>-3</sup> SO<sub>2</sub> を含む 1 mol dm<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を入れた H 型セル中で、SO<sub>2</sub> 酸化の電流－電位曲線を測定した。

**【結果】** Fig.1 は 30 mmol dm<sup>-3</sup> SO<sub>2</sub> を含む 1 mol dm<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中、作製した多孔電極を用いて測定した電流（投影面積当りの電流密度）－電位曲線である。Au/CF 電極ではピークを持つ非定常の電流－電位曲線が得られたが、Au/多孔 Ti 電極はシグモイド形の曲線を示した。平均空孔径が小さい Au/多孔 Ti 電極では小さな電流ピークが観られたことから、空孔径が拡散層の厚さと同等以下になると、内部電極表面への反応物供給が不十分になることを示唆する。また、Au/多孔 Ti 電極は酸化電流の立ち上がりが Au/CF 電極より急であり、Au ディスク電極に近い。CF は多孔 Ti よりも抵抗が大きく、これが酸化電流の立ち上がりに関係していると考えている。

現在、多孔電極構造、レドックス物質の種類や濃度、電解液フローによる電流－電位曲線の変化を測定している。



**Fig.1** 30 mmol dm<sup>-3</sup> SO<sub>2</sub> を含む 1 mol dm<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中、Au/CF 電極や Au/多孔 Ti 電極を用いて測定した電流－電位曲線. 掃引速度: 1 mV s<sup>-1</sup>.

# P44 リチウムイオン電池の *in-situ* マルチインピーダンス測定システムの開発

(北斗電工<sup>1)</sup>，東京理科大<sup>2)</sup>)

あおやぎしげお ふくいずみあつなお したんだいさお ほしよしな おいたがきまさゆき

○青柳重夫<sup>1)</sup>・福泉敦尚<sup>1)</sup>・四反田功<sup>2)</sup>・星芳直<sup>2)</sup>・板垣昌幸<sup>2)</sup>

**【諸言】**リチウムイオン 2 次電池は、長期間使用するに従って電池電圧や電池容量が徐々に低下するため、劣化の定量化が大きな課題である。そこで、電池を解体することなく、充放電サイクル時のリチウムイオン 2 次電池内部の劣化の定量化が可能な *in-situ* マルチインピーダンス測定システムを開発した(図 1)。

**【実験】**実験セルは 3 極コインセルを使用した。活物質として正極に  $\text{LiCoO}_2$ 、負極にはグラファイトを塗布した電極を用いた。参照極にはリチウム箔、電解液には  $1\text{M LiPF}_6$  を含む EC:EMC の体積比 3:7 の混合溶液を用いた。測定周波数範囲は  $100\text{mHz} \sim 100\text{kHz}$ 、充放電範囲は  $3.0 \sim 4.2\text{V}$ 。測定中は系が常に変化しているため、インピーダンスを得るために必要な条件の一つである不変性を満たすため、瞬間のインピーダンスを得る必要がある。瞬間のインピーダンスはインピーダンスのプロットを同周波数ごとにスプライン関数により補間することで、時間軸で輪切りにした断面のプロットを算出し、不変性を満たした瞬間のインピーダンスを算出できるソフトを開発し、測定システムに組み込んだ。

**【結果】**充放電しながら測定したリチウムイオン 2 次電池の *in-situ* マルチインピーダンススペクトルを図 1 に示す。時間軸を有するスペクトルで表示されたインピーダンスプロットの時間軸と充電曲線の容量軸が対応しており、電池全体、正極、負極それぞれについて充電と同時にインピーダンスを測定できる。また、測定したインピーダンススペクトルを等価回路でフィッティングし、充放電サイクル時のリチウムイオン電池内部の劣化のパラメータとして有望な正極・負極各電極の界面抵抗を分離して求めることもできる。



図 1 *in-situ* マルチインピーダンス測定システム

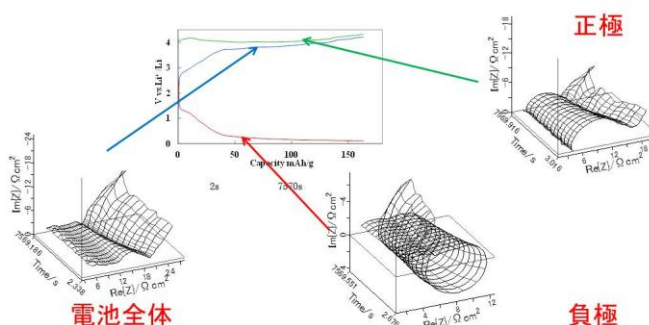


図 2 リチウムイオン 2 次電池の充放電曲線と正極、負極、電池全体の *in-situ* マルチインピーダンススペクトル

# P45 FAD 依存性グルコース脱水素酵素と 電子受容体との反応に及ぼす電解質の影響

(筑波大院数理物質科学) <sup>あだち つばさ</sup> ○安立 翼・<sup>すぎはら かずのり</sup> 相原 和法・<sup>つじむら せいや</sup> 辻村 清也

【緒言】FAD 依存性グルコース脱水素酵素 (FAD-GDH) は酸素を電子受容体とせず、グルコースオキシダーゼに代わる電極触媒として注目を集めている。本研究では、電解質の特性及び濃度が酵素とヘキサシアノ鉄(III)イオンと二分子反応速度定数( $k_2$ )に及ぼす影響を検討した。

【実験】電解質として、硫酸アンモニウム、酢酸アンモニウム、塩化アンモニウム、硝酸アンモニウム、塩化カリウム、塩化ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸ナトリウムを 0~2 M の濃度となるように 0.1 M リン酸緩衝液に添加し pH7 となるように調製した。酵素として池田糖化社製 *Aspergillus terreus* 由来の FAD-GDH を用いた。メディエータとしてヘキサシアノ鉄(III)酸カリウムを用いた。各種電解質を各濃度で添加した緩衝液に 0.2 M のグルコースと FAD-GDH(3  $\mu$ M)を溶解し、触媒定常電流値 のヘキサシアノ鉄(III)酸カリウムの濃度依存性をクロノアンペロメトリーにより測定、理論式\*より二分子反応速度定数を導出した。

\* W. J. Albery, A. E. G. Cass, A. X. Shu, Biosensor and Bioelectronics, 5, 367-378(1990)

【結果】いずれの電解質を用いた場合でも、触媒定常電流値および二分子反応速度定数が上昇した。0.5 M 程度までは電解質による大きな差はないが、電解質を高濃度にしたときアンモニウム塩でナトリウム塩、カリウム塩と比べ二分子反応速度定数の大きな増加がみられた(Fig.(a),(b))。また、アンモニウムイオンの対イオンによりこの増加割合は変化した(Fig.(c))。この変化量はイオンの酵素への吸着特性、溶液中でのイオン対の形成等が関わっていると考えられる。このようなイオンの特異的な挙動および酵素との相互作用を理解し応用することで、より高出力な酵素電極の作製が期待できる。

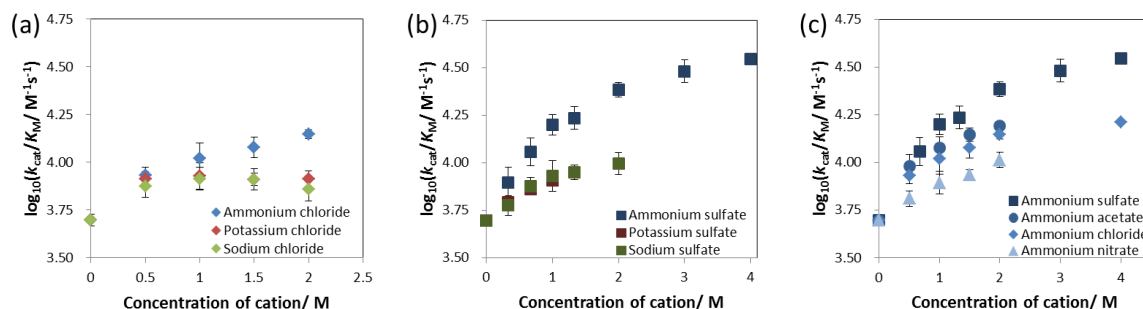


Fig.各電解質の濃度に対して FAD-GDH とフェリシアン<sup>-</sup>の二分子反応速度定数  $k_2$  の常用対数をプロットした。(a)塩化物塩(b)硫酸塩(c)アンモニウム塩

# 水系電解液の電気化学的安定性に塩の種類および高濃度化が与える影響

よこやま ゆう こ    ふくつか とも かず    みやざき こう へい    あ べ た け し  
(京大院工)    ○横山悠子・福塚友和・宮崎晃平・安部武志

## 【緒言】

水を電解液に用いる水系リチウム二次電池 (ARLB) は作動電圧が溶媒である水の酸化還元安定領域 (電位窓) に制限されるため、過電圧を考慮しても 1.5 V 程度の電圧しか得られない<sup>1</sup>。近年では水系電解液の電位窓を拡大して ARLB の作動電圧を増大させるために、水の活量を下げる方法が種々検討されている<sup>2-4</sup>。我々は、高濃度の disodium propane-1,3-disulfonate (PDSS) 水溶液が広い電位窓を示すことを報告したが<sup>2</sup>、電位窓拡大の理由は明確ではない。そこで、本研究では水系電解液の電位窓に塩の種類や濃度がどのように影響するのか明らかにすることを目的とした。

## 【実験】

電気化学測定には三電極式セルを用い、作用極に白金板、対極に白金線、参照極に Ag/AgCl 電極を用いた。電解液としては、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、NaClO<sub>4</sub>、PDSS、NaNO<sub>3</sub>、LiNO<sub>3</sub>、Lithium Bis(trifluoromethanesulfonyl)amide (LiTFSA) を 0.5 mol dm<sup>-3</sup>～飽和濃度で調製したものを用いた。電解液は測定前に 1 時間以上 Ar 脱気した。電位窓の評価にはサイクリックボルタンメトリー測定 (走査速度: 1 mV s<sup>-1</sup>) を用いた。

## 【結果】

右図に電位窓の幅の水の濃度に対するプロットを示す。塩の種類に関係なく、水の濃度低下 (塩濃度の上昇) に伴い電位窓が拡大する傾向が見られ、その増加は線形的であった。水の濃度低下が、水の電解反応速度を低下させ電位窓を拡大したと考えられる。

また今回用いた中性の塩では、水の濃度がほぼ 55 mol dm<sup>-3</sup> となる希薄な塩濃度であっても、酸性や塩基性の水溶液に比べて、電位窓が約 0.5 V 拡大した。同じ中性であっても、緩衝能をもつ電解液を用いると電位窓の拡大は緩和する

(図中 □)。このことから、今回用いた中性の電解液においては、水の電解に伴い電極近傍で局所的に pH が大きく変化し、反応電位が変化したことが考えられる。

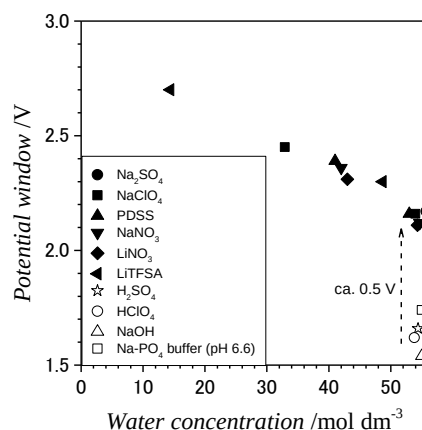


Fig. 1 Potential window width dependence on water concentration.

## 参考文献

- (1) Li, W.; Dahn, J. R.; Wainwright, D. S. *Science* (80-. ). **1994**, 264 (5162), 1115–1118.
- (2) Miyazaki, K.; Shimada, T.; Ito, S.; Yokoyama, Y.; Fukutsuka, T.; Abe, T. *Chem. Commun.* **2016**, 52 (28), 4979–4982.
- (3) Suo, L.; Borodin, O.; Sun, W.; Fan, X.; Yang, C.; Wang, F.; Gao, T.; Ma, Z.; Schroeder, M.; von Cresce, A.; Russell, S. M.; Armand, M.; Angell, A.; Xu, K.; Wang, C. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2016**, 55 (25), 7136–7141.
- (4) Yamada, Y.; Usui, K.; Sodeyama, K.; Ko, S.; Tateyama, Y.; Yamada, A. *Nat. Energy* **2016**, 1 (10), 16129.