

Title	反応化学種の電極表面への吸着による電気化学的応答
Author(s)	小野田, 光宜
Citation	電気材料技術雑誌. 2021, 30, p. 5-14
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/86829
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

反応化学種の電極表面への吸着による電気化学的応答

小野田光宜

姫路市消防局 〒670-0940 兵庫県姫路市三左衛門堀西の町3

電子やイオンの流れを利用した生物の高度なメカニズムを解明する「生物電気化学」では、温和な条件下で酵素などの生体関連物質の電気化学反応を実現できるため、バイオセンサやバイオ燃料電池への展開が可能で、電極の触媒機能を分析する最良の方法はおそらくサイクリックボルタンメトリである。リン酸緩衝液 (PBS) 中で、電極としてボールミルで粉碎処理したグラファイト (*pGr*) を使用して、ドーパミン (DA) のサイクリックボルタモグラムを測定すると、未処理グラファイト電極の場合に比べて酸化還元ピークの増強をもたらす。DA のピーク電流は、粉碎時間などの前処理条件に大きく影響する。電極反応をスムーズに進行させる効果 (電極触媒効果) は、*pGr* の被覆によるガラスカーボン電極 (GCE) 表面の粗面化が強調されることによる。つまり、粉碎や電解処理により、*pGr* 表面にカルボニル基 (C=O)、カルボキシ基 (-COOH)、エポキシドなどが導入されていると考えられ、酸化還元反応の触媒として作用し、さらにベンゼン環表面のスタッキング、*pGr* と DA の π - π 相互作用、水素結合などが関与していると考えられる。また、これらのことは、PBS (H_3PO_4) の電気化学的現象であるため、*pGr* 表面にリン酸基 (H_2PO_4^- 、 HPO_4^{2-} 、 PO_4^{3-}) などの化学種が導入されることも予想される。一方、このような電流応答特性の掃引速度依存性において、ピーク電流値 (酸化ピーク、 I_{pa} および還元ピーク、 I_{pc}) と掃引速度との間に線形関係が認められ、電気化学の基本方程式であるネルンストの式から、電極活性種 (DA) の電極表面への吸着が示唆され、表面吸着制御機構の電極反応と考える。

キーワード：生物電気化学、分子機能電極、粉碎グラファイト電極、ドーパミン、電極触媒効果、吸着

Electrochemical Response by Adsorption of Reactive Species on the Electrode Surface

Mitsuyoshi ONODA

Himeji City Fire Bureau, 3 Nishinocho, Sanzaemonhori, Himeji, Hyogo 670-0940

In "bioelectrochemistry", which elucidates the advanced mechanism of living organisms that utilize the flow of electrons and ions, it is possible to realize the electrochemical reaction of biological-related substances such as enzymes under mild conditions, so expansion to biosensors and bio-fuel cells, *etc.* is being considered, and the best method for analyzing electrode catalytic function is probably cyclic voltammetry. In phosphate buffer solution, pretreatment of graphite crushed using a ball mill (pulverized graphite, *pGr*) as an electrode resulted in enhancement of the redox peaks of dopamine (DA) on its cyclic voltammogram. The peak current of DA was appreciably affected by the experimental conditions at pretreatment such as pulverized time. The effect of enhancing the current response (electrode catalytic effect) is that the roughening of the glassy carbon electrode (GCE) surface is emphasized due to the coating of *pGr* by the pulverization treatment of graphite. That is, it is considered that carbonyl group (C=O), carboxy group (-COOH), epoxide, *etc.* introduced into the *pGr* surface due to pulverization or electrolysis treatment, moreover, stacking of benzene ring surface, π - π interaction between *pGr* and DA, hydrogen bond, *etc.* are involved as catalysts for redox reaction of DA. In addition, as these mentioned above are an electrochemical phenomenon in PBS (H_3PO_4), it is expected that chemical species such as phosphate groups (H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-}) will be introduced on the *pGr* surface. On the other hand, in the sweep rate dependence of such current response characteristics, if there is a linear relationship between the peak current values (oxidation peak, I_{pa} and reduction peak, I_{pc}) and the sweep rate, from the Nernst equation which is the basic equation in electrochemistry, the electrode active species (DA) is suggested to be adsorbed on the electrode surface, and is considered to be an index of the surface adsorption control mechanism.

Keywords : Bioelectrochemistry, molecular functional electrode, pulverized graphite electrode, dopamine, electrocatalytic effect, adsorption,

1. まえがき

生体内では電子とイオンの流れにより、「エネルギー変換」、「生合成反応」、「物質輸送」、「情報伝達」など全ての生命活動を支える「エネルギー」が生み出されている。「生物電気化学」は、電子とイオンの流れを利用する生物の高度な仕組みを解明し、生化学とエレクトロニクスの融合技術を活用する学際領域の学問である^{1) - 4)}。

生物はエネルギー源として酸化還元反応を担う酵素を有しており、これら酵素の触媒機能によって酸化還元反応のエネルギーを巧みに生物エネルギーに変換している^{1) - 4)}。

バイオテクノロジーは生物の持つ極めて高い機能、例えば物質認識機能の仕組みを解明し、応用しようとする計測技術である。バイオセンサは、このような優れた物質認識機能を模倣あるいは活用する物質センサのことで、“選択性に優れている”、“温和な条件で測定できる”、“試料の着色や濁りなどに関係なく測定できる”、“簡単な操作で短時間に測定できる”、“少量の試料で直接測定できる”、“高価な酵素を繰返し利用できる”などの特徴を有しており注目されている。測定できる物質は、生体関連物質であることから、特に、医療分野、食料分野などへの応用が期待できる⁵⁾。

一方、バイオセンサの延長線上に“分子デバイス”、“バイオデバイス”の構築がある。分子素子は、「電子の流れを制御する機能を個々の分子に持たせ、分子サイズの電子素子を実現する。」というものであるが、“信号をどのようにして取り出すのか?”という本質的な課題が未解決である。バイオデバイスの概念は多様性を持っており抽象的ではあるが、未来型の電子デバイスとして期待されている。根底には生物模倣という観点（単に生物を真似たモノを作り出す技術ではなく、生物の生きる仕組みを解明し、その原理を人間社会の技術へと転化する科学分野）があり、バイオセンサも含まれるだろう⁵⁾。

バイオセンサの基本構成は、図1に示すように基質（測定対象物質、substrate）を認識し、化学変化を起こす基質認識部（receptor）、およびその変化を最終的に電気信号に変換する信号変換部

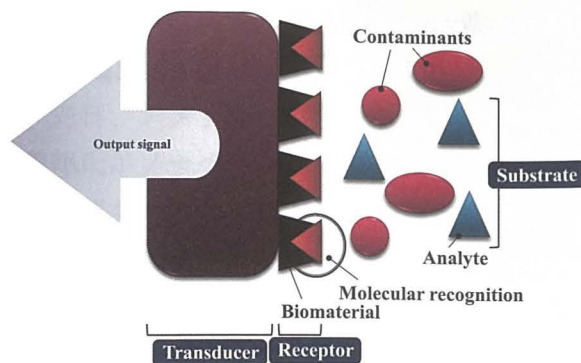


図1. バイオセンサの基本構成図

Fig. 1. Basic configuration diagram of biosensor.

(transducer) からなる。基質認識部としては、主に“酵素、抗体、細胞、微生物”など、そして信号変換部は、“電極、FET、サーミスタ、圧電素子、光検出素子”などが用いられ、それぞれ“物質変化（電極とFET）、熱変化、重量変化、発光や色変化”を検出する。「酵素電極」（基質認識部として酵素、信号変換部として電極）は、“幅広い測定対象、容易な取扱い、広範囲な応用”などの特徴からバイオセンサでは主流となっている⁵⁾。

“電極修飾”の概念は、数十年前の R.F.Lane ら⁶⁾、あるいは B.F.Watkins ら⁷⁾ の報告に端を発しているようである。導入する機能分子の大きさや修飾膜（層）の厚さなどにより、膜修飾電極、および層修飾電極に分類され、これら分子機能電極の（バイオ）センサ素子、電池を始めとするエネルギー変換素子、あるいは分子素子などの機能素子への応用電極として注目されている。また、電気化学的測定法 (cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy, etc.) を利用したバイオセンサでは、高価な貴金属が電極材料に利用されることが多い。安価なバイオ素子の作製は、高感度で電気信号の検出可能な炭素系電極の活用を検討すべきである。

本報告では、主として粉砕グラファイト (pulverized graphite, pGr, “Graphene ナノ粉末 (Graphene nanopowder) ”と呼ぶ方が良いかも知れない。) で被覆した Glassy carbon (GC) 電極に関する電気化学測定と電極反応の速度論的取扱いについて検討した。

2. バイオセンサと本質的な課題

20世紀後半頃から、環境破壊、エネルギー危機

など人類の将来に極めて深刻な問題が浮き彫りにされている⁸⁾。温暖化に基因する気候変動による農耕地の削減、病害など作物への影響は深刻で、病気に強い作物の収穫は食糧安定供給の課題でもある⁹⁾。そのため、細菌やウイルスなどの病原体から植物体を守る免疫システムの構築が期待されている。生体機能を電子工学的に研究するバイオエレクトロニクスが注目されている。特に、バイオミメティクス（生物模倣技術、biomimetics）は、「1. はじめに」でも述べたが、単に生物を真似たモノづくり技術ではなく、“生物の生きる仕組みを解明し、その基本原理に学ぶ科学技術”のことで、インターネットや人工知能（Artificial Intelligence, AI）などを使って新しい事業を生み出す「第4次産業革命」の展開において極めて重要になると考える¹⁰⁾。

〈2・1〉 センシング（感知）電極 生体の有する特異な分子認識機能を利用した化学センサがバイオセンサで、現在まで、酵素センサ、微生物センサ、免疫センサなど、様々なモノが提案されている。図1に示すように、大きくは、receptorと呼ばれる分子認識（基質認識）素子部と分子認識素子部での化学反応を電気信号に変換するtransducerで構成されている。分子認識素子としては、酵素、抗体、微生物、DNAなどの生体物質が用いられており、それらの高い安定性、反応の再現性、さらには高い選択性が要求される¹¹⁾。

バイオセンサは分子認識素子として蛋白質などの生体分子が用いられており、生体分子の変性による失活などの問題があり、バイオセンサの長時間の使用は極めて難しい。また、分子認識素子として固定化されている酵素の触媒活性が、時間経過とともに徐々に低下するため、バイオセンサの較正は不可欠である。このことは、分子認識素子として生体分子を固定化した全てのバイオセンサに共通する本質的な課題と言える¹²⁾。

バイオセンサを始めとするバイオ素子の実用化という観点からは、電極比表面積を増加することが極めて重要な課題となる。このような課題に対する試みとして、酵素の大きさを考慮して nm オーダに制御された細孔を有する電極、例えば、筆者らはバイオセンサ電極には、パルス電解重合

ポリピロール膜の活用が酵素の固定化層を有する電極として有効であることを報告した¹³⁾。このような多孔性電極を用いることで電極比表面積の増大による電流密度の向上、電極と酵素の接触面積を増大させることができ、有効（効率的）な電子移動経路の形成が可能である。また、酵素の高次構造を保持することによる触媒活性などの安定性の向上が期待できる。このように多孔性基板を利用した酵素の安定性向上に関する検討は、酵素の固定化による酵素機能を利用する全てのバイオ素子の性能向上に極めて大きな意義を持つと考ええる。重要なことは、「酵素が特定の物質しか相手にしない高い特異性（選択性）を持つことだ^{13) -15)}。

〈2・2〉 炭素系（電極）素材 炭素（C）原子のみでできた Graphene は、原子1個分（直径は $10^{10}\text{m}=0.1\text{nm}$ 程度）の厚さしかないのに丈夫で、ガスさえも透過できないほど緻密で透明、金属でもないのに電気をよく通すなどの性質を有している“魔法の薄布”である。

Graphene は炭素が sp^2 結合で整列した honeycomb 格子構造の物質で、表面積が大きく高い導電性を示す。Graphene の基本物性（例えば、・極めて薄く、・軽くてしなやか、・透明性、・高柔軟性、・高強度性など）から電極として興味や関心が持たれ、注目されている素材の一つである¹⁶⁾。このように驚異的な物性を有している Graphene は、炭素六角網面から構成されるシート状の結晶性炭素であり、炭素同素体（Graphite や carbon nanotube, fullerene など）の基本構造である。図2に Graphene からできる炭素系構造素材を示す。Graphene を

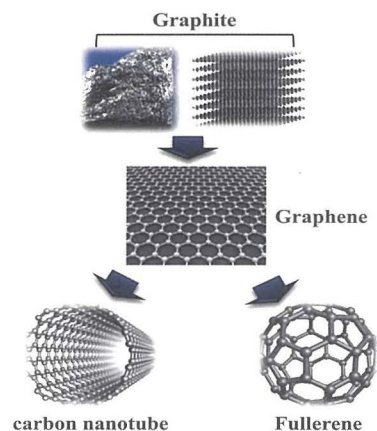


図2. グラフェンからできる炭素の構造

Fig. 2. Carbon structure synthesized from graphene.

Graphite から抽出したことを考えると、18 世紀末から展開している新しい化学が、近代的科学に成長できたのは、実験を基盤として偏見に捕われない考察や検討を進めてきた結果であろう。

3. 電極活性の発現

膜（層）修飾電極の全電極反応過程は、ほとんどの場合、図 4 示すような物質移動を含んでいる。すなわち、

- 電極／膜界面での不均一電子移動反応（速度論的パラメータは、標準電極反応速度定数 k^0 (cm/s) および移動係数 α)、
 - 膜内での均一電荷移動反応（速度論的パラメータは、見掛けの拡散定数 D (cm²/s)、そして
 - 膜／溶液界面での物質移動
- などが考えられている^{17) -21)}。

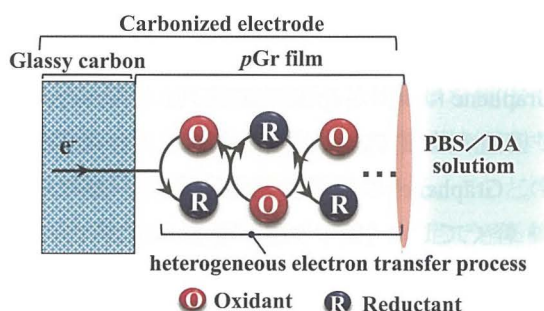


図 3. pGr 修飾電極の電極反応過程

Fig. 3. Electrode reaction process of pGr-modified electrode.

図 3 に示す過程は、通常の Butler-Volmer 式にしたがう。また、Fick の法則にもしたがって、拡散過程として取り扱える。最近、筆者は carbon nanotube を用いた免疫センサの電気化学反応系の速度論的パラメータを評価するため、一般的な電気化学測定法 (Cyclic Voltammetry, Electrochemical Impedance Spectroscopy 法など) を適用した¹⁵⁾。

膜修飾電極で電極活性現象（電極触媒効果）は、

- 電極活性な分子が主に静電的相互作用により固定化された場合（相互作用としては、例えば、 π - π 相互作用、水素結合、芳香環の積み重ねなどが考えられる。）
- 電極活性な有機分子が共有結合で固定化された場合
- 膜自体が電子伝導性を示す場合（導電性高分子）

- 膜の側鎖や主鎖の配位子を介して錯体を形成する場合
- などが考えられる。

4. ドーパミン（神経伝達物質）

米国、Rockefeller 大学の Paul Greengard 教授は、1960 年代後半になって dopamine (DA) などが情報を伝える仕組みを解明している。図 4 に示すように、情報の受け手になる神経細胞の受容体に伝達物質が作用すると、細胞内のタンパク質にリン酸が結合し、次の神経細胞へ情報を送り出す^{22), 23)}。

一方、神経細胞のつなぎ目のシナプスと呼ばれる部分で、特定のタンパク質の性質が変化する（電気化学反応を伴う電荷の輸送）と、情報の伝わりやすさが変わり、例えば記憶のもとが作られる。マウスを使った実験からも、シナプスでの変化が記憶に深く結び付くことが示唆されている²⁴⁾。

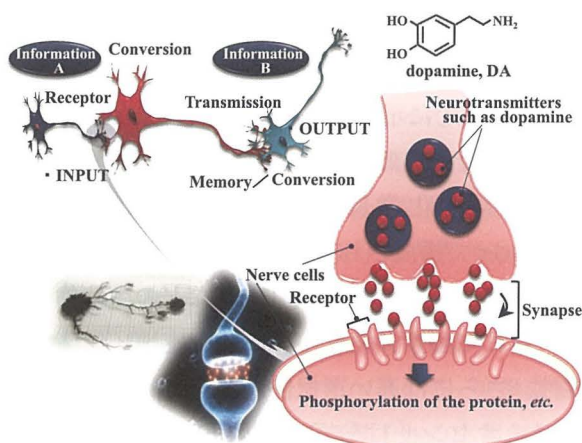


図 4. 神経細胞を介した情報伝達のしくみ

Fig. 4. Mechanism of information transmission via nerve cells.

「神経細胞を介した情報伝達のしくみ」は極めて重要であると同時に、その仕組みをバイオセンサ、医療再生工学、細胞内分析などバイオエレクトロニクス分野へ応用するという観点からも興味、関心が強く持たれる²⁴⁾。

〈4・1〉 炭素系電極と DA 分子の相互作用
 基板電極に Glassy carbon 電極 (GCE、直径 3mm) を使用し、電気化学的特性（主に、サイクリックボルタムメトリ）を検討した。電解液の組成や濃度を 1 mmol/l DA in 0.1 mol/l PBS, phosphate buffer solution) とし、GCE、粉碎 1,000 時間の pGr/GCE、および graphite/GCE の 3 つの炭素電極を用いて

測定したサイクリックボルタモグラムを図5に示す。GCEおよび graphite/GCE の炭素電極を用いたサイクリックボルタモグラムはほぼ同じ挙動を示した²⁵⁾。

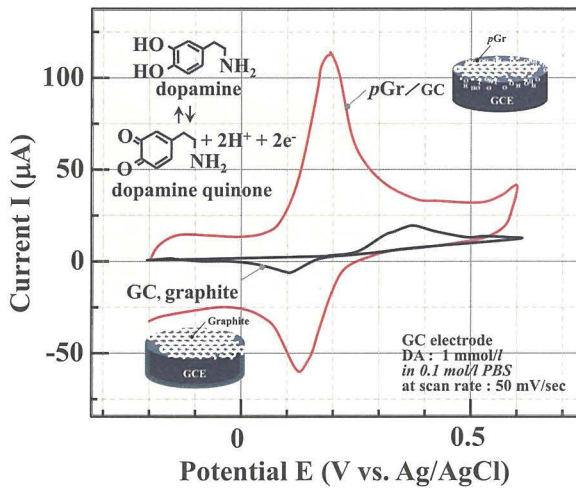
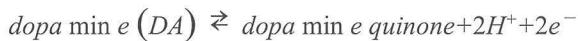


図 5. 3 種類の炭素系電極 (GCE, pGr/GCE, Graphite/GCE) で得たサイクリックボルタモグラム

Fig. 5. Cyclic voltammograms obtained with 3 types of carbon-based electrodes (GCE, pGr/GCE, Graphite/GCE).

GCE や graphite/GCE 系の電流応答には余り明瞭でない酸化還元に伴う電流ピークが観測され、DA との相互作用は顕著ではない。しかし、pGr/GCE を用いた電流応答は、GCE の 6~7 倍程大きくなり、図 5 の挿入図に示す DA の可逆な酸化還元反応



が生じやすいことを示唆している。言い換えれば、pGr/GCE を電気化学的反応の電極として使用することは、GCE (あるいは graphite/GCE) を用いるより優れていると考える。すなわち、酸化還元 (redox) ピーク電位幅 ($\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$) は、GCE、および pGr/GCE の 3 種類の電極でそれぞれ、約 270、70 mV を示し、 ΔE_p の小さい pGr/GCE は、GCE や graphite/GCE より比較的酸化されやすく、dopamine quinone を生じやすいようである。言い換えれば、pGr/GCE が示す界面電気化学現象から、高感度電流応答、低い酸化波ピーク電位、および小さい ΔE_p は、pGr が DA の酸化還元反応を促す優れた電極触媒効果を有していることを示唆している。

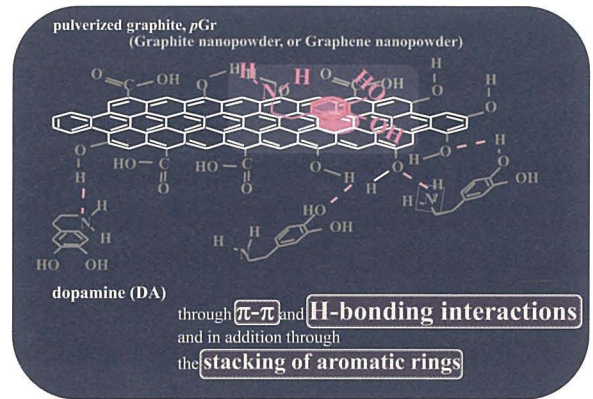


図6. pGr と DA の相互作用を示す概念図

Fig. 6. Conceptual diagram showing the interaction between pGr and DA.

このような電流応答の増強効果 (電極触媒効果) は、graphite の粉碎処理により GCE 電極表面の粗面化が pGr の被覆で強調され、さらにボールミルによる粉碎や電解により pGr 表面に導入された C=O 基、-COOH 基など、あるいはベンゼン環面の積み重ね、pGr と dopamine の π - π 相互作用や水素結合などが DA の酸化還元反応の触媒として関与していることが考えられる²⁵⁾。また、PBS (H_3PO_4) 中での電気化学現象なので、pGr 表面にリン酸基 (H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-}) のような化学種の導入が生じることも予想される²⁵⁾。図 6 に pGr と DA の相互作用を示す概念図を示す。

5. pGr/GCE 修飾電極の電気化学

電位掃引速度に対するサイクリックボルタモグラムの電流応答挙動は、対象としている電気化学反応系の反応機構や電解生成物の安定性 (後続反応の有無) などを理解する上で極めて重要である。

〈5・1〉 pGr/GC 炭素系電極への DA 分子の吸着
本研究では、GCE 表面上に pGr を製膜した pGr/GC 系電極 (分散溶液 N, N-dimethylformamide, DMF, pGr の質量/体積濃度 0.5mg/l, 20 μ l を直径 3mm の GCE 表面に drop cast し、室温で 24 時間乾燥) 用いて、電気化学的電流応答を観測した。

なお、pGr の粉碎は 1,000 時間とした。具体的には、組成 (0.1mol/l PBS に 0.5mmol/l DA を溶解) の電解液を用い、電位の掃引速度を 10^{-2} ~1,000 mV/s の広範囲に変化させ、図 7 に示すサイクリッ

クボルタンメトリを観測した。

サイクリックボルタモグラムの酸化波および還元波は、掃引速度が速くなるにつれて全体的に大きくなり電気化学的な電流応答活性化現象を示す。酸化波および還元波のピーク電流値をそれぞれ I_{pa} 、および I_{pc} 、そしてそれらのピーク電位値を E_{pa} 、および E_{pc} とすると、掃引速度が速くなるにつれて I_{pa} 、および I_{pc} は大きくなり、 E_{pa} 、および E_{pc} は、それぞれわずかに高電位側および低電位側に移行している。もし、このような電流応答特性の掃引速度依存性で、ピーク電流値 (I_{pa} および I_{pc}) と掃引速度の間に線形関係があれば、電気化学における基本式である Nernst の式から電極活性種 (ここでは、DA) の電極表面への吸着が示唆され、表面吸着制御機構の指標であると考えられる^{17) -21), 26)}。

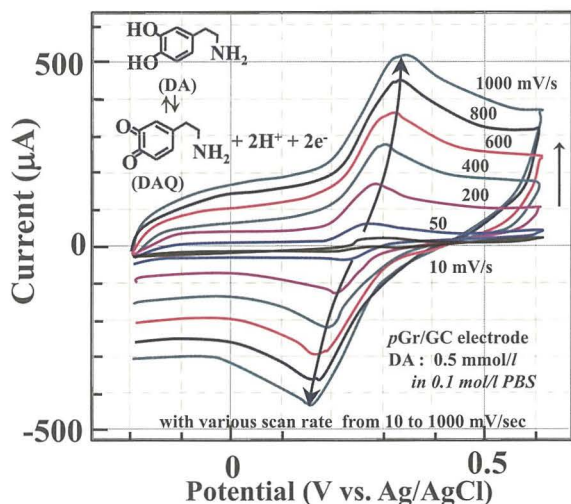


図 7. 掃引速度を変えて観測した DA の酸化還元過程電流応答 (pGr/GCE)

Fig. 7. Current response of DA redox process (pGr/GCE) observed at different scan rates.

図 7 から求めた酸化波および還元波のピーク電流値 I_{pa} 、および I_{pc} の掃引速度に対する関係を図 8 に示す。掃引速度が速くなるにつれて redox ピーク電流値 (I_{pa} 、および I_{pc}) は線形的に増加している。すなわち、 I_{pa} 、および I_{pc} と掃引速度との線形関係は、掃引速度を v (mV/s) とすると、酸化波ピーク電流値 I_{pa} に対して $I_{pa} = 0.5v + 55$ 、還元波ピーク電流値 I_{pc} に対して $I_{pc} = -0.4v - 25$ を示す。また、redox ピーク電流の線形関係式の回帰係数 R_{pa}^2 および R_{pc}^2 は、それぞれ $R_{pa}^2 = 0.98$ 、 $R_{pc}^2 = 0.99$ で

あった。言い換えれば、この線形関係は、pGr/GC 電極上で DA の電解酸化還元反応が典型的な表面吸着制御過程であることを示している。

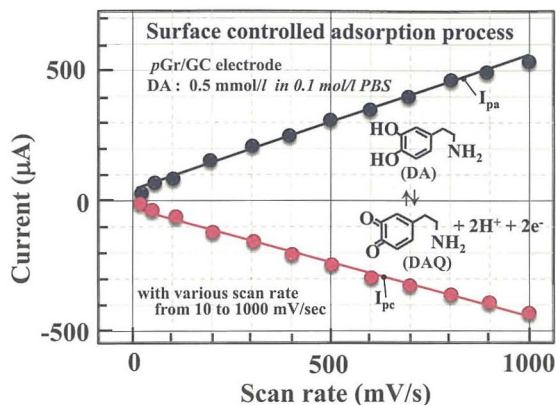


図 8. 酸化還元波ピーク電流値と掃引速度の関係
Fig. 8. Relationship between redox wave peak current values and scan rate.

図 9 は、図 7 の実験結果から求めた酸化波および還元波のピーク電位 E_{pa} 、および E_{pc} を掃引速度 v の対数 (\log) に対してプロットした結果を示す。

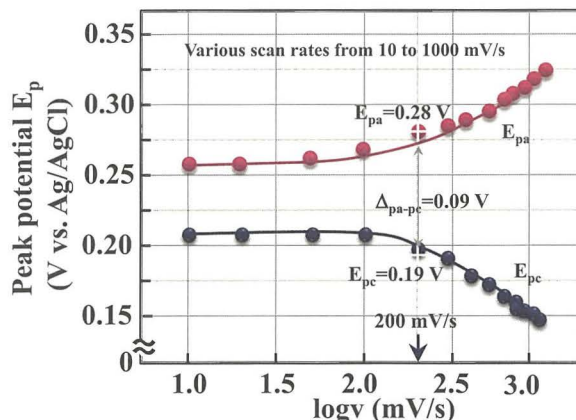


図 9. E_{pa} 、 E_{pc} と $\log(v)$ の関係 (掃引速度 $v=10\sim 1,000$ mV/s)
Fig. 9. Relationship between E_{pa} 、 E_{pc} and $\log(v)$ (scan rate $v=10$ to $1,000$ mV/s).

同図には、掃引速度 v を $v=10$ mV/s より遅くした場合の特性結果は図示していないが、同図から $v=10$ mV/s 以下では酸化波ピーク電位 E_{pa} と還元波ピーク電位 E_{pc} の電位差 ($E_{pa} - E_{pc}$) はほとんど変わらないと思われる。従って、非常に遅い掃引速度、例えば $v=0.01$ mV/s の時の酸化波および還元波のピーク電位を基準として、それぞれ E_{pa}^0 、および E_{pc}^0 とすると、それぞれ $E_{pa}^0 = 0.25$ V、

$E_{pc}^0=0.21\text{ V}$ と求まり、 $E_{pa}^0-E_{pc}^0=\Delta_{pa-pc}^0=0.04\text{ V}$ と求まる。この電位差は $v=100\text{ mV/s}$ 付近まで大きくは変わることはなく、ほぼ一定だった。しかし、 $v=200\text{ mV/s}$ 以上になるとピーク分離が観測され、 $v=200\text{ mV/s}$ の時の $E_{pa}=0.28\text{ V}$ 、および $E_{pc}=0.19\text{ V}$ ことから $E_{pa}-E_{pc}=\Delta_{pa-pc}=0.09\text{ V}$ が得られ、基準となるピーク電位の差 $\Delta_{pa-pc}^0 (=0.04\text{ V})$ の約 2.3 倍となる。

〈5・2〉 電極反応の速度論的検討 電極表面に単分子膜が吸着した場合の活性種の電気化学的な電極反応速度論的解析は、E.Laviron により詳細に検討されている²⁶⁾。ここでは、電極反応の活量係数 α (活量 a と呼ばれる実効濃度と実際濃度 c との結びつき (ズレ) のことで、 $a=\alpha c$ の関係がある。) や電子移動速度定数 (酸化還元反応のような電子移動反応の起こり易さを示す定数) について検討した。

電気化学において、電池の電極電位を記述した式が Nernst の式で、1889 年に Walther Nernst によって提唱されたと言われている。Nernst の式は、化学ポテンシャルの考え方に基づいたイオン電極の平衡電位とイオン濃度の関係を導出した式だが、W. Nernst の導出した式や考え方とは異なる。すなわち、Nernst の式から導出した Laviron の式は²⁶⁾、

$$\log k_s = \alpha \log(1-\alpha) + (1-\alpha) \log \alpha - \log \left(\frac{RT}{nFv} \right) - \alpha(1-\alpha) \frac{nF\Delta E_p}{2.3RT}$$

と求まる。この Laviron の式によると、酸化波ピーク電位 E_{pa} と活量係数 α の関係は、

$$E_{pa} = E_{pa}^0 - \frac{RT}{\alpha nF} \ln \left(\frac{RTk_a}{\alpha nFv_a} \right)$$

で与えられる。

同様に還元波ピーク電位 E_{pc} と活量係数 $1-\alpha$ の関係は、

$$E_{pc} = E_{pc}^0 - \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln \left(\frac{RTk_c}{(1-\alpha)nFv_c} \right)$$

で示される。

特に、Laviron の式では、サイクリックボルタモグラムの酸化波と還元波をそれぞれ独立に取り扱えることが特徴である²⁶⁾。ここで、 E_{pa}^0 は掃引速度が十分に遅いときの酸化ピーク電位 (V)、 E_{pc}^0 は掃引速度が十分に遅いときの還元ピーク電位 (V)

を示している。そして、 R は気体定数 8.3144 (J/Kmol) 、 T は温度 (K)、 α は活量係数 (電荷移動係数とも呼ばれている。)、 n は電極反応に関与する電子数、 F は Faraday 定数 $9.6485 \times 10^4\text{ (C/mol)}$ で、 v_a 、および v_c は酸化ピークと還元ピークの分離が生じるときの掃引速度 (V/s) である。Laviron の式による検討では、図 9 に示す酸化波および還元波のピーク電位 (E_{pa} 、 E_{pc}) と掃引速度 v の対数 (\log) の関係から線形相関性が得られる掃引速度領域があることが知られている²⁶⁾。すなわち、図 9 に示すように酸化波および還元波のピーク電位と掃引速度 v の対数 (\log) の間での線形関係は、掃引速度 v が約 300 mV/s 以上になると観測される。同図は、掃引速度 $v=300\text{ mV/s} \sim 1,000\text{ mV/s}$ の対数に対する E_{pa} および E_{pc} の関係を示し、線形特性が認められる。このように電極上の電気化学反応は、Laviron が理論的解析を行っており、さまざまな電極反応に適用されている。

電極活性種の吸着制御過程に対して、活量係数 α と不均一電子輸送定数 (電子移動速度定数) k_s は、走査速度の対数に対する E_{pa} と E_{pc} の変化から計算でき、Laviron モデルに従っている。すなわち、Laviron 理論によると、上述した E_{pa} および E_{pc} の直線の傾きから酸化および還元に対する活量係数 α および $1-\alpha$ が独立に求まる。ここで、直線の傾きは、陽極特性に対して

$$-\frac{2.3RT}{\alpha nF}$$

陰極特性に対して

$$\frac{2.3RT}{(1-\alpha)nF}$$

である。

不均一電子輸送定数 k_a および k_c は、陽極特性に対して、

$$k_a = \frac{\alpha nFv_a}{RT}$$

陰極特性に対して、

$$k_c = \frac{(1-\alpha)nFv_c}{RT}$$

で与えられ、 k_a および k_c が求まる。

図 10 に redox ピーク電位 E_p (E_{pa} および E_{pc}) と走査速度 v の対数 ($\log v$) の定性的関係を示す。

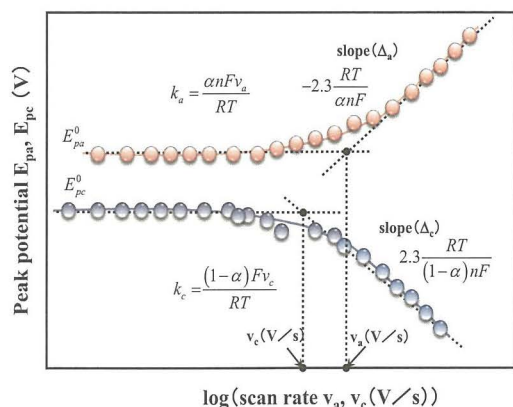


図 10. redox ピーク電位 E_p (E_{pa} および E_{pc}) と掃引速度 v の対数 ($\log v$) の定性的関係

Fig. 10. Qualitative relationship between redox peak potential E_p (E_{pa} and E_{pc}) and $\log(v)$ of scan rate v .

図 11 から、高速掃引時における陽極側の傾きは 0.09 であった。この値は前述の陽極側に対する直線の傾き $-2.3RT/\alpha nF$ に等しいので、陽極の活量係数 α_a は 0.63 と求まる。得られた α_a と $E_{pa}^0 = 0.252$ V およびピーク分離点 (2 つの直の交点) における掃引速度 $v_a = 0.13$ V/s の値を前述の陽極に対する電子移動速度定数 k_a の式に代入すると、 $k_a = 3.2$ s⁻¹ と求まる。同様に、陰極側に対して求めると、高速掃引時における傾きは 0.16 だから、 $\alpha_c = 0.32$ と求まる。この α_c の値と $E_{pc}^0 = 0.212$ V および $v_c = 0.18$ V/s から、陰極側に対する電子移動速度定数 k_c は 3.1 s⁻¹ と求まる。酸化および還元 の活量係数 α_a, α_c は、それぞれ 0.63, 0.32 と求まり、ともに 1 より小さいことから、同種分子間力 (例えば、DA 間) < 異種分子間力 (例えば、DA と DAQ 間) と考えられる。すなわち、 pGr 電極の触媒効果 (C=O 基、COOH 基、ベンゼン環の積み重ね、 π - π 相互作用、DA との水素結合などによる電極反応のスムーズな進行) に起因すると考える。一方、電子移動速度定数 k_a および k_c は、酸化および還元に対してそれぞれ 3.2 s⁻¹、 3.1 s⁻¹ と求まり、一般によく観測される電極反応の速度と同程度である。また、陽極側および陰極側で電子が移る反応の起こり易さの相違は認められなかった。

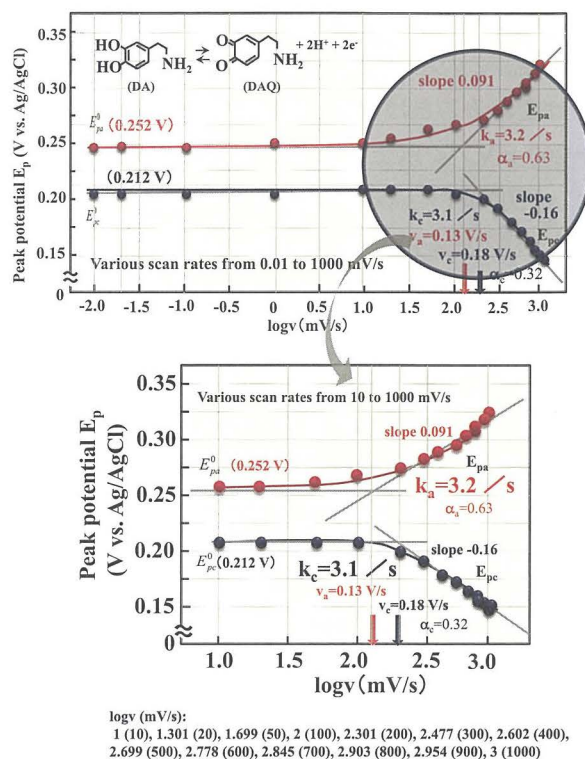


図 11. 酸化還元ピーク電位 E_p (E_{pa} 、および E_{pc}) と掃引速度 v ($10^2 \sim 10^3$ mV/s) の対数 ($\log v$) の関係

Fig. 11. Relation between redox peak potential E_p (E_{pa} and E_{pc}) and $\log(v)$ of scan rate v (10^2 to 10^3 mV/s).

6. おわりに (まとめ)

電気化学計測技術のボルタンメトリ測定法は、熱力学的情報と速度情報を同時に得ることができ、「生物電気化学」における強力な解析ツールと考える。

粉碎処理を施した graphite (pGr) 電極を用いてドーパミン (DA) の電気化学的性質の解明においてサイクリックボルタモグラムによる電流応答の強調が観測されている²⁵⁾。この処理効果の原因については、電極表面の粗面化のため、あるいは粉碎処理により表面に導入された C=O 基や COOH 基、OH 基などが電極反応に関与するためと考えられた。このような粉碎処理効果、すなわち電流応答の活性化効果は、電極反応 (酸化還元反応) をスムーズに進行させる pGr 電極の触媒効果の発現によっている。

電気化学測定法における電極表面に単分子膜が吸着した場合の活性種の電極反応速度論的な扱い (解析) が、E.Laviron により詳細に検討されて

いる²⁶⁾。ここでは、Nernst の式から導出した Laviron の式を適用して電気化学的反応における活量係数や電子移動速度定数について検討した。言い換えれば、膜修飾電極に関する電気化学測定と解析について検討した。すなわち、*pGr* 電極を用いて観測したサイクリックボルタモグラムの酸化波および還元波のピーク電流値（それぞれ、 I_{pa} 、 I_{pc} ）は、掃引速度に対して直線的に変化した。これは、Nernst の式から導出した単分子膜電極系（電極吸着分子系）の電流応答で定性的に説明でき、 I_{pa} 、および I_{pc} は掃引速度に比例した。言い換えれば、*pGr* 電極表面に DA が吸着し、単分子膜を有していることが示唆された。

pGr 電極を用いた DA の電気化学的性質の検討において、上述した *pGr* の触媒効果と吸着効果を念頭に置いて Laviron が提唱した理論²⁴⁾により酸化還元電極反応の活量係数と電子移動速度定数を酸化および還元側電極に対して評価した。PBS 中性水溶液中では、酸化、還元両電極側でほぼ同程度の値を示すことが明らかになった。ちなみに、陽極側（酸化）では、 $\alpha_a=0.63$ 、 $k_a=3.2\text{ s}^{-1}$ 、そして陰極側（還元）では、 $\alpha_c=0.32$ 、 $k_c=3.1\text{ s}^{-1}$ と求まり、電子移動反応の起こり易さには顕著な特異性は認められない。

サイクリックボルタモグラムから得られる速度論的な解析を行う場合には、溶液抵抗による電圧降下の影響を充分注意する必要がある。また、パラメータの定義を充分理解し、解析式の展開についても、関係式の導出過程を充分理解することが不可欠であると考ええる。

参考文献

- 1) 稲葉 実：「分極曲線・サイクリックボルタメトリー（1）総論」, *Electrochemistry*, 77 巻, 第 1 号, pp. 79-84 (2009).
- 2) 辻村清也, 白井 理：「分極曲線・サイクリックボルタメトリー（5）生物電気化学」, *Electrochemistry*, 77 巻, 第 6 号, pp. 486-492 (2009).
- 3) 池田篤治 監修：「バイオ電気化学の実際」（シーエムシー出版, 東京, 2007 年 3 月）
- 4) 辻村清也, 加納健司：「バイオ電池のための酵素触媒機能電極」, *Electrochemistry*, 76 巻, 第 12 号, pp. 900-909 (2008).
- 5) 小野田光宜, 金藤敬一, 大澤利幸, 吉野勝美：「有機イオントロニクス—「固体イオニクス素子の原理と応用」（森北出版, 東京, 2016 年 1 月）.
- 6) Ross F. Lane and Arthur. T. Hubbard, “Electrochemistry of chemisorbed molecules I. Reactants connected to electrodes through olefinic substituents”, *Journal of Physical Chemistry*, Volume 77, No.11, pp.1401-1410 (1973) .
- 7) Bruce F. Watkins, James R. Behling, Esther Kariv, and Larry L. Miller, “Chiral electrode”, *Journal of American Chemical Society*, Volume 97, Issue 12, pp. 3549-3550 (1975) .
- 8) Marc Morano, “The Politically Incorrect Guide to Climate Change”, 渡辺 正 訳, 「地球温暖化」の不都合な真実」, (日本評論社, 東京, 2019 年 11 月)
- 9) 田中稔之, 「免疫学 「わたしの体」をまもる仕組み」(じほう, 東京, 2018 年 5 月)
- 10) 讀賣新聞：“サイエンス Opinion“「AI は万能」誇大広告”“, 2018 年 (平成 30 年) 11 月 11 日 (日曜日) 朝刊, くらしサイエンス 35 面.
- 11) 鈴木一炉, 吉田章一郎, 渡辺 正：「導電性ポリマーを用いるバイオセンサー」, *生産研究*, 48 巻, 3 号, pp. 158-163 (1996).
- 12) 高橋成周：「新規な機能性電極の開発とバイオセンサーへの応用」, *YAKUGAKU ZASSHI*, Volume 136, No. 12, pp. 1585-1590 (2016).
- 13) Daluwathu M. G. Preethichandra, 小野田光宜：「ナノ構造化バイオセンサを用いた環境汚染物質の検出」, *電気学会論文誌 A*, Volume 136, No. 11, pp. 697-703 (2016).
- 14) D. M. Gamage Preethichandra, E. M. I. Mala Ekanayake, and M. Onoda :“Functional design of electrolytic biosensor”, *Journal of Physics: Conference Series*, 924, 012010 (2017) 12 pages.
- 15) Tink BASU, 小野田光宜：「電気化学的測定法によるカーボンナノチューブを用いた免疫

- センサ電極の評価」, 電気学会論文誌 A, Vol.139, No. 9 pp (2019) .
- 16) 塩山 洋 : 「グラファイトの粉碎処理によるグラフェン調整の可能性」, 炭素, No.241, pp.6-9 (2010).
- 17) 渡辺 正, 中林誠一郎 : 「電子移動の化学 — 電気化学入門」(朝倉書店, 東京, 1996年) .
- 18) 大塚利行, 加納健司, 桑畑 進 : 「ベーシック電気化学」(化学同人, 京都, 2000年) .
- 19) 藤島 昭, 相澤益男, 井上 徹 : 「電気化学測定法(上・下)」(技報堂出版, 東京, 1984年) .
- 20) 電気化学会 編 : 「電気化学測定マニュアル(基礎編・実践編)」(丸善, 東京, 2002年) .
- 21) A. J. Bard and L. R. Faulkner : 「Electrochemical Methods — Fundamentals and Applications」, 2nd Ed., (Wiley, New York, 2001年) .
- 22) 野口哲典 : 「マンガでわかる神経伝達物質の働き ヒトの行動, 感情, 記憶, 病気など, そのカギは脳内の物質にあった!!」(SBクリエイティブ(Softbank Creative), サイエンスアイ新書 5, Kindle 版, 2018年) .
- 23) 杉 晴夫 : 「神経とシナプスの化学」(ブルーバックス, 東京, 2005年11月)
- 24) 渡邊 勇 : “バイオセンサ ～酵素・微生物を利用した電気化学計測～(平成19年度特許出願技術動向調査報告書の紹介)”, tokugikon, no. 250 (2008年8月22日) pp. 129-141.
- 25) 小野田光宜 : 「電気化学的性質に及ぼす多孔性炭素電極と分析物との相互作用」, 電気学会 第50回電気電子絶縁材料システムシンポジウム, P-1 (名古屋大学, 名古屋, 2019年9月17日(火) - 19日(木) pp. 49-52) .
- 26) .E. Laviron, “General expression of the linear potential sweep voltammogram in the case of diffusionless electrochemical systems”, Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, Volume 101, Issue 1, pp.19-28 (1979) .

(2021年7月16日 受理)

著者略歴



小野田 光宜

1951年8月19日生。1975年3月姫路工業大学工学部電気工学科卒業。

1977年3月同大学大学院工学研究科修士課程修了。同大学助手、助教授、教授を経て、2004年4月から兵庫県立大学大学院工学研究科教授。

工学博士(大阪大学)。1994年から1年間米国フィラデルフィアのペンシルバニア大学化学科客員研究員。2017年3月定年退官。2020年3月までインドとの研究交流に従事、特に、生物化学とエレクトロニクスの融合に関連する技術である「生物電気化学素子」の研究に従事。2018年4月から、姫路市消防局にて電気火災の鑑定に従事。現在に至る。