

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月 9日現在

機関番号：11501

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2010～2011

課題番号：22750065

研究課題名（和文） トラックエッチ膜フィルターを母体とする高性能二重電極の開発

研究課題名（英文） High-performance dual-electrode system fabricated with track-etched microporous membrane filters

研究代表者

水口 仁志 (MIZUGUCHI HITOSHI)

山形大学・大学院理工学研究科・助教

研究者番号：30333991

研究成果の概要（和文）：

トラックエッチ膜フィルターは、円筒状真直の孔を持ち、表面が平滑で、かつ膜厚が薄い（7～10 μm）という特徴を持つ。このフィルターに白金や金をコーティングすると、電解液をフィルターに通液させながら電気分解を行うことのできる電極を作製することができる。電解液はフィルターの孔内を通過し、その狭小空間では物質の拡散距離が制限されるため効率の良い電気分解が達成される。本研究では、この電極を重ねたタイプの新しい二重電極を提案する。すなわち、作用電極、検出電極ともにその反応効率が100%に近いことが本法の特長である。さらに本研究で提案する二重電極は、重ねるだけで容易に作製することができる。本研究では、提案する二重電極の性能を明らかにするとともに、フローインジェクション法での応答動作を実証した。

研究成果の概要（英文）：

A new dual-electrode flow sensor has been fabricated by piling the microporous membrane electrodes. The electrode was prepared by sputtering of platinum onto both sides of the membrane filter which contain a smooth flat surface as well as cylindrical pores with uniform diameters. The electrolysis is performed when the sample solution flows through the membrane electrode, and a generated analyte on the first working electrode is instantaneously transported to the surface of second working electrode which is located at the downstream of the first one. In this case, the sample solution surely flows through the pores of the membrane filters. As the result, highly efficient electrolysis was achieved at each electrode, and the collection efficiency values as high as 100% were obtained in the wide range of flow rate. Good responses to the injections of sample solutions were also confirmed in the FIA system.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,600,000	780,000	3,380,000
2011年度	600,000	180,000	780,000
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・分析化学

キーワード：機器分析，電気分析，トラックエッチ膜，二重電極，フロー分析

## 1. 研究開始当初の背景

二重電極法とは、電解液の流れの方向に作用電極と検出電極を設置し、それぞれ独立に電位を制御して、作用電極上での電気分解反応による生成物を検出電極で検出する分析手法である。古くから電極表面の反応を解析する重要な手段の一つとして知られ、二次電池や燃料電池開発、めっき、腐食、生体関連物質のレドックス挙動、生体材料の特性試験など幅広い分野で用いられてきた。

古くから用いられている二重電極の例として回転リング・ディスク電極がある。これは、円筒の中心とその周囲に、それぞれディスク電極およびリング電極を一体として備え、電極全体を回転させて電解液の対流を引き起こしながら分析する装置である。また、チャンネルフロー二重電極は、溝型流路に複数の電極を設置して分析する装置であり、優れた二重電極法として知られている。この他、ウォールジェットタイプのリング・ディスク電極や薄層流を用いる二重電極など様々なタイプが提案されている。

流れ分析においては、電極平板を向かい合わせに配置した対向型や、電極を直列に配置した二重電極が知られている。分析化学的な応用としては、例えば、電気化学的に不活性な物質を、作用電極で発生させた活性種を用いて間接的に検出する方法や、アスコルビン酸のように電気化学検出の妨害となる物質をあらかじめ除去してから目的物質を検出する方法があり、これらの目的に対しては電極を直列に配置したフローセルが用いられる。この場合、試料溶液中の電解物質の反応の割合（反応率）や二重電極としての捕捉率が高いほど選択性や感度が良いということになる。薄層流を用いて流速が十分に低い条件であれば、電極の反応率や捕捉率を向上させることができるが、流速や電極間距離が小さすぎると、電解液の流れと逆方向への拡散の影響が無視できなくなる。したがって、これらのトレードオフの関係にある問題を考慮した上で、目的に対して適したセルがその都度存在することになる。

## 2. 研究の目的

そこで著者らは、トラックエッチ膜フィルターの構造に着目し、これ母体とするフィルター電極を重ねた二重電極を考案した。トラックエッチ膜フィルターは、径が精密に制御された円筒状真直の孔を持ち、表面が平滑で膜厚が薄い(7-10  $\mu\text{m}$ )という特徴を持つ(図1)。このフィルターに、金属をコーティングすると、表面だけでなく孔の入り口付近ま

で電極として作用し、電解液をろ過しながら安定に電気分解を行うことができる。このとき、無数の孔の内部へ強制的に電解物質が溶液の流れに沿って輸送され、孔径が1.0  $\mu\text{m}$ 以下のフィルター電極を用いた場合、孔の内部での拡散距離が小さいため、極めて効率の良い電気分解が達成される。また、このフィルターは膜厚が10  $\mu\text{m}$ 以下であり、重ねるだけで容易にモジュール化が可能である。したがって二つの電極の間に、未修飾のトラックエッチ膜フィルターを挟むことで10  $\mu\text{m}$ 以下のスペースを簡単に一定かつ一様に保つことができる(図2)。本研究は、この全く新しいタイプの二重電極について、その性能を明らかにすることと、フローインジェクション分析における有用性を実証することが目的である。

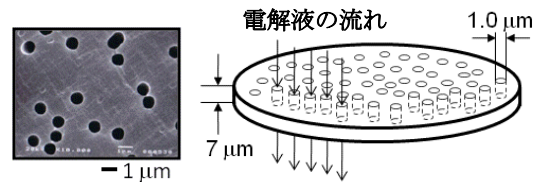


図1. トラックエッチ膜フィルター(左は表面のSEM写真)径が精密に制御された円筒状真直の孔を持つ。導電性物質をコーティングすると検出感度に優れた電気化学センサーとなる。

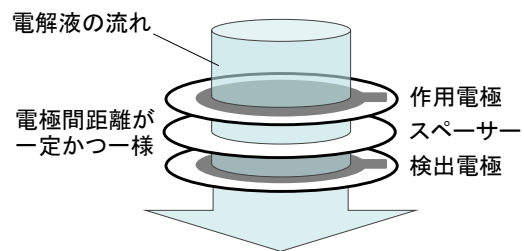


図2. 本研究で提案する二重電極 二つの電極の間に、未修飾のトラックエッチ膜フィルターを挟むことで10  $\mu\text{m}$ 以下のスペースを簡単かつ一様に保つことができる。

## 3. 研究の方法

ポリカーボネート製のニュークリポアトラックエッチメンブレンフィルターに、スパッタリングによって白金をコーティングしたものをフィルター電極として使用した。電子顕微鏡による断面観察では、白金膜の厚さは約65 nmであり、フィルター表面および孔の入口付近まで白金膜でコーティングされていることが確認された(図3)。

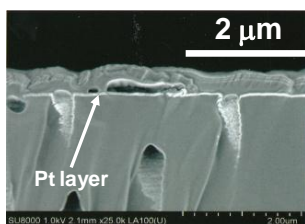


図3. 白金をスパッタリングによってコーティングしたトラックエッチ膜フィルターの断面

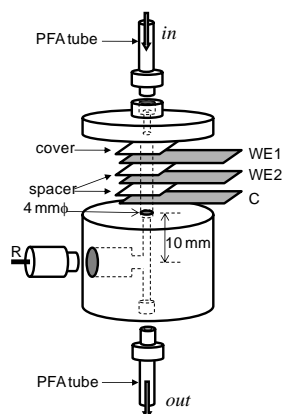


図4. トラックエッチ膜フィルターの二重電極を搭載したフローセルの模式図

この作製したフィルター電極を重ね、電解液の流れに沿って、順に作用電極 (WE1)、検出電極 (WE2)、対電極として配置し、自作のフローセルにセットした (図4)。作用電極および検出電極には、必要に応じて孔径 0.4, 1.0, 3.0, 5.0  $\mu\text{m}$  のフィルター電極を、また、対電極には孔径 0.4  $\mu\text{m}$  のものをそれぞれ使用した。フローセルを組み立てる際には、電極同士の短絡を防ぐため、各電極の間に未修飾のメンブレンフィルターを挟んだ。

(以後、これをスペーサーと呼ぶ。) 参照電極には銀-塩化銀電極 (内部液 3 M NaCl) を使い、対電極の下流側にて液絡部が電解液と接触するようにねじ込み式にて設置した。各電極からのリードはバイポテンシostatに接続した。組み立てたフローセルは、内径 2.0 mm の PFA チューブを介して液体移送用タンクと接続し、アルゴンガスによる加圧によって送液した。電解液は、フェロシアン化カリウム水溶液 (支持電解質 0.5 M KCl) を用いた。

また、フローインジェクション法としての動作確認では、液体移送用タンクとフローセルの間に六方バルブを取り付けて、キャリア溶液 (0.5 M KCl) の流れに試料溶液 (フェロシアン化カリウム水溶液) を導入する手順で実験を行った。

#### 4. 研究成果

作用電極および検出電極の電位をそれぞれ +0.5 V および +0.1 V に設定して電解液を流したとき、酸化電流と後続の還元電流をそれぞれ観測することができた。このとき、作用電極の電位変化に対して典型的なシグモイド型の電流-電位曲線が得られ、二重電極として機能していることが確認できた (図5)。作用電極で観測される拡散限界電流は、流速が大きくなるに連れて増大した。ここで、作用電極での電流値と電解物質の濃度から見かけの電解反応率を求め、孔径と流速による変化を図6にまとめた。全体的に流速の増大とともに反応効率は低下する傾向にあり、電極として使用するフィルターの孔径が大きいほど、その低下の度合いは大きくなった。孔径 0.4  $\mu\text{m}$  のフィルター電極を用いた場合、95%以上ではほぼ一定となり、定量的に電気分解が進行していることがわかった。

作用電極と検出電極におけるそれぞれの電流値の比から求められる捕捉率について、フィルターの孔径および流速による影響を図7にまとめた。作用電極における反応効率の場合と同様に、孔径が大きくなるにつれ捕捉率は低下する傾向にあった。本研究で作製したフィルター電極では、孔径が大きいほど電解物質が反応せずに抜け落ちる割合が高くなることを示している。作用電極と検出電極のそれぞれに孔径 0.4  $\mu\text{m}$  のフィルター電極を使用したとき、捕捉率は 95%以上ではほぼ一定となった。すなわちこの条件下では、作用電極と検出電極の双方において定量的な電解が達成されているといえる。

本研究では、さらにフローインジェクション法による試料導入によるフローセルからの電流応答について確認した。結果を図8に示す。試料の導入に対して良好な応答がえられており、孔径 0.4  $\mu\text{m}$  のフィルター電極を用いたときのピーク電流値はフェロシアン化カリウムの濃度に対して比例することが確認された。

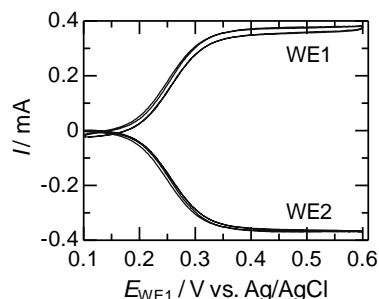


図5. トラックエッチ膜フィルター二重電極による典型的な電流-電位曲線 電解液:  $3 \times 10^{-4}$  M  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  + 0.5 M KCl, 流速: 0.78 ml/min, 検出電極 (WE2) の固定電位: +0.1 V, 掃引速度: 20 mV/s. 孔径: 0.4  $\mu\text{m}$ .

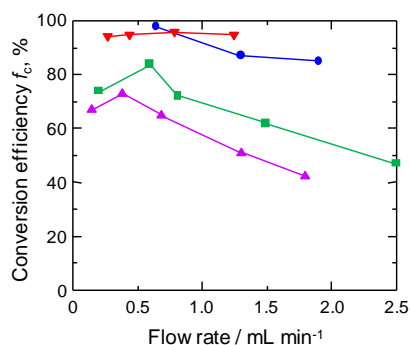


図6. 作用電極での反応率と流速の関係  
電極の孔径: 0.4 (▽), 1.0 (○), 3.0 (□), 5.0 μm (△). 作用電極 (WE1) と検出電極 (WE2) の固定電位は, +0.5, +0.1 V vs. Ag/AgCl.

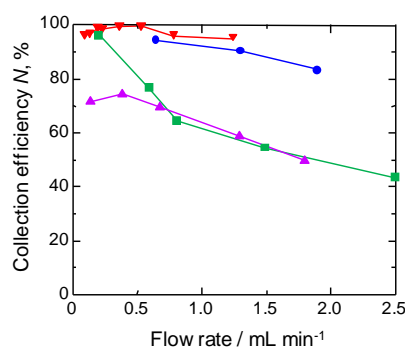


図7. 捕捉率と流速の関係 電極の孔径: 0.4 (▽), 1.0 (○), 3.0 (□), 5.0 μm (△). 作用電極 (WE1) と検出電極 (WE2) の固定電位は, +0.5, +0.1 V vs. Ag/AgCl.

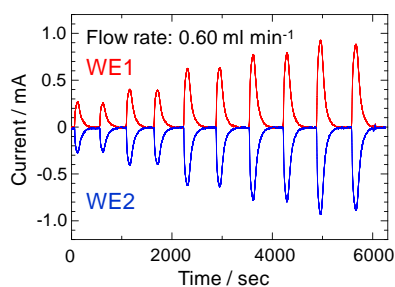


図8. フローインジェクション法における作用電極および検出電極の電流応答 電極の孔径: 0.4 μm, WE1 と WE2 固定電位は, +0.5, +0.1 V vs. Ag/AgCl.

以上, 本研究ではトラックエッチ膜フィルターを用いる二重電極を提案し, フロー分析におけるその性能を明らかにした。提案する二重電極は作製が容易であるという点を著者らは強調したい。今後は, 本法を積層型マルチ酵素センサーへ展開する計画である。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計2件)

① Hitoshi Mizuguchi, Kanako Shibuya, Azumi Fuse, Tomoko Hamada, Masamitsu Iiyama, Kazuhiro Tachibana, Tatsuo Nishina, Junichi Shida; A dual-electrode flow sensor fabricated using track-etched microporous membranes; *Talanta*, in press, doi:10.1016/j.talanta.2012.02.001 (査読有)

② 水口仁志, 渋谷佳奈子, 布施あずみ, 飯山真充, 立花和宏, 仁科辰夫, 志田惇一; Track-etched membrane filter as a support for high performance dual-electrode, *Chemical Sensors*, 27 Supplement A, 67–69 (2011). (査読無)

[学会発表] (計5件)

① A Dual-Electrode Flow Sensor Fabricated Using Track-Etched Microporous Membranes; H. Mizuguchi, K. Shibuya, A. Fuse, T. Hamada, M. Iiyama, K. Tachibana, T. Nishina, J. Shida; 17th International Conference on Flow Injection Analysis (17th ICFIA), July 3–8, 2011, Krakow, Poland.

② An Electrochemical Generator-Collector System Fabricated Using Track-Etched Microporous Membranes; H. Mizuguchi, K. Shibuya, O. Watanabe, M. Iiyama, K. Tachibana, T. Nishina, J. Shida; IUPAC International Congress on Analytical Sciences 2011 (ICAS 2011), May 22–26, 2011, Kyoto, Japan. 京都・国立京都国際会館

③ A double electrode fabricated with plural layers of microporous membrane electrodes, H. Mizuguchi, K. Shibuya, A. Fuse, T. Hamada, M. Iiyama, K. Tachibana, T. Nishina, J. Shida, 2010 The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2010), Dec. 15–20, 2010, Honolulu, Hawaii, USA.

④ Track-etched membrane filter as a support for high performance dual-electrode, 水口仁志, 渋谷佳奈子, 布施あずみ, 飯山真充, 立花和宏, 仁科辰夫, 志田惇一, 電気化学会第78大会 (第51回化学センサ研究会), 平成23年3月30日, 横浜・横浜国立大学 (震災により会は中止・発表は成立)

⑤トラックエッチ膜フィルターを母体とする二重電極を搭載したフローセルの開発，渋谷佳奈子，布施あずみ，水口仁志，飯山真充，立花和宏，仁科辰夫，志田惇一，日本分析化学会第 59 年会，平成 22 年 9 月 17 日，仙台・東北大学川内北キャンパス

〔その他〕

研究室ホームページ

<http://mizu-labo.yz.yamagata-u.ac.jp/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

水口 仁志 (MIZUGUCHI HITOSHI)

山形大学・大学院理工学研究科・助教

研究者番号：30333991

### (2) 研究分担者 なし

### (3) 連携研究者 なし

### (4) 研究協力者

立花 和宏 (TACHIBANA KAZUHIRO)

山形大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：50241724

仁科 辰夫 (NISHINA TATSUO)

山形大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：60172673