

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 23 日現在

機関番号：32641

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2016

課題番号：26870593

研究課題名(和文)多孔質Pt薄膜を用いた超高効率不斉触媒電極の作製

研究課題名(英文)Asymmetric catalytic activities of porous Pt films

研究代表者

松永 真理子(Matsunaga, Mariko)

中央大学・理工学部・助教

研究者番号：90507881

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：実像と鏡像の関係にある分子(鏡像異性体)は生体内で異なる活性を示すため、高感度に識別することが重要である。本研究では、広い濃度範囲で鏡像異性体を識別する電極の作製を目指し、高指数面を多量に有する白金電極と電気化学検出の利用を検討した。作製条件を精査し作製した多孔質白金電極により鏡像異性体の種類や濃度を一方の鏡像異性体の溶液だけでなく鏡像異性体混合溶液からも検出できることを見出した。また、電気化学的手法を用いてキラリ選択性の発現機構を解析した。

研究成果の概要(英文)：In this study, asymmetric catalytic activities of porous Pt electrodes bearing high-index surfaces for electrochemical reactions of chiral compounds were investigated to indicate a guidance for preparation of high-performance asymmetric catalysis, or chiral sensors. For this purpose, enantioselectivity in electrochemical reactions were evaluated by electrochemical methods by changing substrates, target chiral molecules, kinds of metal, preparation process of the porous electrodes, and solution conditions. By these investigations, the capability of chiral recognition using the porous bare metals was firstly demonstrated. The chiral sensing method using electrochemical methods was applied for a patent.

研究分野：電気化学

キーワード：不斉触媒 キラル認識 キラル識別 キラリティー 化学センサ キラルセンサ 電気化学

1. 研究開始当初の背景

実像と鏡像の関係にある鏡像異性体(図1)のどちらか一方の酸化還元反応を優先的に進行させる電極をここでは不斉触媒電極という。不斉触媒電極は鏡像異性体を作り分ける不斉合成や、鏡像異性体を見分けて検出するキラルセンサへの応用が期待出来る。生命界においてキラリティーには偏りがあり、生体内では各分子の鏡像異性体のどちらか一方のみを優先的に利用している。この現象は生命界のホモキラリティーとして知られており、鏡像異性体間では薬理活性・味・匂い等が異なる。極端な場合には一方は病気を治し、一方は毒性を有し病気を発現させる。このようなことから、不斉合成およびキラルセンサは大変重要な研究対象だと考えられている。超高効率不斉触媒電極をキラルセンサとして臨床の場合、キラル薬剤の品質管理工程、医学研究で活用するためには、広い濃度範囲でキラル選択性を発現する新たな電極を開発することも重要だと考えられる。

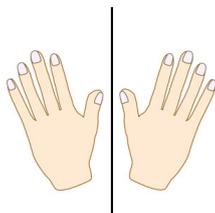


図1 実像と鏡像の関係にある鏡像異性体の例: 右手と左手

キラル識別場としては、酵素などの生体分子の利用や、それらを人工的に模倣したインプリント膜の利用など様々な研究がなされている。生体分子は構造安定性が乏しく、分子認識能らの長期安定性が劣るが、インプリント膜ではその点が改善されているものが多い。近年では、mM以下の低濃度溶液における識別も報告されている。研究代表者は過去の研究において、アミノ酸が規則正しく配列した自己組織化膜を利用し、mMレベルの濃度溶液においてアミノ酸の鏡像異性体を明確に識別できることを示している。一方で0.1 mM以上の濃度条件では、キラル選択性の低下が見られた。一つの原因としてキラル識別場となる面積が小さいことが考えられた。キラル識別可能な濃度範囲の増大には、単位基板面積あたりの実効表面積を大きくすることが重要だと考えた。

本研究では、単位基板面積あたりの反応表面積が平板よりも100倍程度も大きく、電気化学活性が高い多孔質Pt電極(図2a)に着目した(H. Wang et al. Chem. Mater. 2012, M. Matsunaga et al. MRS fall meeting 2012, Boston, USA)。この多孔質Pt電極は、表面積の大きさだけでなく、Pt結晶の表面は平坦ではなく、単原子層の段であるステップやその端にあるキंकを通常のナノ粒子と比較して30%以上も多く含む。このようなキंकには原子配列にキラリティーを有し、電極反応のキラル識別場となりうる金属の高指数面が現れることがあるため、キラル識別場になりうる

と考えた。(M. Matsunaga et al., 64th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Santiago de Queretaro, Mexico, 2013) なお、金属や金属酸化物の単結晶の高指数面のキラル識別能については、Attard (Langmuir, 1999, J.phys.chem.B, 2001 etc.)や、Switzer (Nature, 2003)等の報告はある。しかしながら、これらの研究ではmMレベルの濃度範囲に対するキラル選択性しか報告されていないかった。

2. 研究の目的

キラル分子の鏡像異性体を広い濃度範囲において識別可能な超高効率不斉触媒電極の作製することを本研究の目的とした。実用化や普及を考え、電極の作製はなるべく簡便で安価な手法を用いるように心がけ、作製条件の最適化を行う。電極の作製に向けて、電極反応におけるキラル選択性の発現機構を可能な限り明らかにし、不斉触媒電極の性能向上に向けた新たな設計指針の提示を目指す。

キラル識別対象の分子には、キラル識別の研究において研究代表者が扱いに慣れている3,4-dihydroxyphenylalanine(別名DOPA)、および金属高指数面のキラル識別能に関する研究で一番利用されているGlucoseを主に用いた。DOPAは医薬食品に多く用いられているアミノ酸の一種であり、パーキンソン病の治療薬にも用いられている重要な分子である。

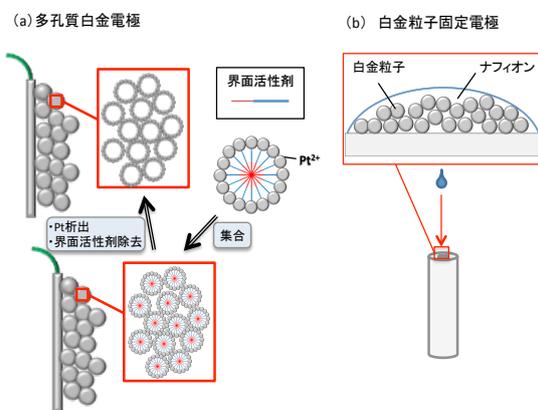


図2 多孔質白金電極の作製

3. 研究の方法

金属高指数面を表面にたくさん有する多孔質Pt電極は主に電気化学析出法や化学合成法を用いて種々の条件で作製した。

電気化学析出法は基板を作用電極にし、支持電極にはPtを参照電極にはAg/AgCl(飽和KCl)を用いた三電極式セルで行った。電気析出の浴には界面活性剤を適量加えたPt²⁺溶液を用い、ミセルを形成した浴中からPtを電析させて作製した。本手法以外に白金黒や化学合成法により作製した多孔質白金粒子を比較のため用いた。

電極の形態は走査型電子顕微鏡

(Scanning Electron Microscopy; SEM), 透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope; TEM)を用いて観察した. 表面の化学組成や化学結合状態, 結晶性は各々, エネルギー分散型 X 線分光法 (Energy dispersive X-ray spectrometry; EDS), X 線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy; XPS), X 線回折法 (X-Ray Diffraction; XRD)で評価した. XRD, および XPS は東京大学の先端ナノ計測ハブ拠点を利用し, 測定した. 電極の電気化学的有効面積 (ElectroChemical active Area; ECA) は, 0.5 M H₂SO₄ 溶液中におけるサイクリックボルタモグラムで観測される水素の吸脱着にともなうピークの面積から換算して算出した. 電気析出過程は基板上における重量変化として, 水晶振動子マイクロバランスシステム (Quartz Crystal Microbalance; QCM)を用いて解析した (データは割愛する). 電極反応のキラル選択性は, 三電極式セルを用いて, 電気化学的手法を活用し, 分析した. 三電極式セルは, 作製した電極を作用電極にし, 支持電極には Pt を参照電極には Ag/AgCl (飽和 KCl) を用いた.

4. 研究成果

(1) 多孔質 Pt 電極の成膜条件の最適化と成膜過程の評価

電気析出法により作製した多孔質電極の成膜条件として, 界面活性剤の種類, 下地基板, Pt の析出電位・析出時間の最適化を行った. 第一段階における最適条件の見極めは, ECA, 電気化学反応の安定性により判断した. 界面活性剤としてポリエチレングリコールヘキサデシルエーテル (Brig 58) を使用した系で 8 nm ほどの細孔が均一にあいた膜が最も安定的に得られたため, 以後の研究では本界面活性剤を採用した.

下地基板の金属種を変えてもキラル選択性は観測されたが, その様子は若干異なった. 基板がわずかに白金の表面化学に影響を与える可能性が示唆された. また, 平滑な基板 (シート抵抗約 2 Ω/□以下) で電位走査に対する安定性が向上した. 基板の洗浄方法もミセルと基板の相互作用に影響を及ぼすことから, 条件を湿式法に統一した.

Pt の析出電位と析出時間の影響を検討した. 析出電位は, -0.1, -0.2, -0.5, -1.0 V (vs. Ag/AgCl (飽和 KCl)) で成膜した. 同じ電荷量で成膜し, ECA が最も大きくなった析出電位は, -0.1 V であった. また, 電位の走査に対する安定性を検討したところ, -0.1 V (vs. Ag/AgCl (飽和 KCl)) が最も安定となった. -0.1 V において 600 s 以上の析出の場合, ECA の増加が見られず, 細孔の崩れが観測されることがあったため, 以降の実験では 600 s 以下を使用した.

(2) 多孔質 Pt 電極を用いた電気化学的キラル識別機構の解析

多孔質 Pt 電極を用いて, DOPA または

Glucose 存在下で電気化学測定を行った. その結果, これらの分子の存在に起因されるピークが確認され, そのピークの位置にキラル選択性が見られた. これらのキラル選択的反応について電気化学的に解析を行った. 解析手法の詳細はここでは割愛するが, 現在までの考察を記す.

まず, DOPA は, DOPA を含まない溶液では観測されないピークが D 体は一对のみ (式量電位: 0.57 V), L 体は, D 体とほぼ同じ位置に一对, より卑な電位に一对 (式量電位: (0.47 V) の計二対確認できた. 詳細な電気化学的解析の結果, 0.57 V のピーク対は吸着種の挙動を示した. 一方, 0.47 V のピーク対は拡散律速な挙動を示した. 比較実験として使用した Pt/Ti 平滑基板上で式量電位約 0.57 V 付近に拡散律速な酸化還元によるピークが確認できた. 以上の結果などより, 0.57 V 付近では強固に吸着した DOPA のテラス位置での酸化還元が観測されていると考えた. 0.47 V 付近におけるキラル選択的酸化還元はキラルな原子配列を有するステップやキンクやそこに吸着した DOPA の影響を受けて電極近傍まで DOPA が拡散し, 電子授受したものだと考えている. なお, 前の測定溶液のキラリティーが測定にほぼ影響を与えないことが分かっている.

Glucose を用いた場合には, L 体は酸化ピークが 0.34 V と 0.55 V の二つ, D 体は 0.55 V のみ明瞭に観測された. どちらも比較的拡散律速と考えられる挙動が見られたが, どちらかといえば 0.55 V の方が吸着種の挙動に近くなった. DOPA も Glucose と近い電位でピークが観測されているが, 吸着性の度合いが異なっていたことから, 0.55 V 付近のこれらのピークは各々電極と相互作用をした DOPA や Glucose によるものだと考えた. なお, 比較実験で用いた Pt/Ti 平滑基板では, D 体, L 体ともに一对のピークが同じ電位 (還元ピーク 0.4 V, 酸化ピーク 0.52 V) かつ同じ大きさで確認でき, キラル選択性は示さなかった. 従って, Pt/Ti 基板とより近い電位に観測された 0.55 V のピークは Pt のテラスと Glucose に起因するものだと考えた. DOPA と同様に, 拡散性がより高く, Pt テラス上の酸化還元より貴な電位で進行する反応のピークでキラル選択性が見られた. Glucose においても, キラル選択的酸化還元はキラルな原子配列を有するステップ, キンクやそこに吸着した Glucose に影響を受けて Glucose が電極近傍まで拡散し, 電子授受したものだと考えた. なお, DOPA と同様に前の測定溶液のキラリティーが測定にほぼ影響を与えないことが分かっている.

(3) センサ応用に関する解析

多孔質白金電極を用いて, 酸化ピークの Glucose 濃度依存性や溶媒の影響を検討した.

D-または L-Glucose の濃度を 40 μM, 1 mM, 2 mM, 5 mM と増加させていった時の 0.34 V のピーク電流密度を図 3 に記す. 濃度増加に

伴うピーク電流密度の増加量は D 体に比べて L 体の方が大きくなった。L 体は比較的線形的に、D 体は濃度の上昇とともに電流値の増加率が上昇するような結果となった。目的通り、高濃度溶液でもキラル選択性が発現する結果となった。

DL 混合溶液（ここではラセミ溶液という）として以下の 5 パターンと D 体のみ 5 mM と L 体のみ 5 mM を合わせた 7 パターンで実験を行った。これらの溶液で測定した CV で観測された 0.34 V 付近のピーク電流密度と各グルコースの濃度との関係を表したグラフを図 4 に示す。

- ①D-グルコース:4 mM , L-グルコース:1 mM
- ②D-グルコース:3 mM , L-グルコース:2 mM
- ③D-グルコース:2.5 mM , L-グルコース:2.5 mM
- ④D-グルコース:2 mM , L-グルコース:3 mM
- ⑤D-グルコース:1 mM , L-グルコース:4 mM

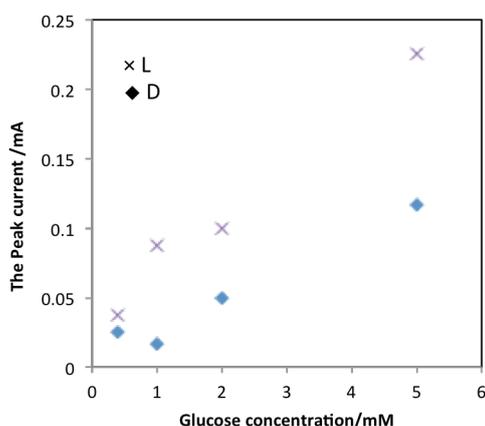


図 3 D 体溶液、及び L 体溶液における 0.34 V の酸化ピーク電流の Glucose 濃度依存性
(電極:メソポーラス白金電極/Pt/Ti 基板)

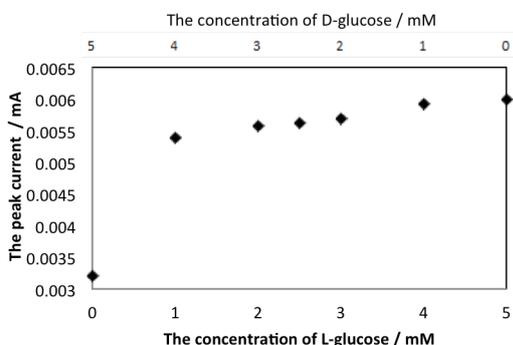


図 4 DL 混合溶液中における 0.34 V の酸化ピーク電流のグルコース濃度依存性
(電極:メソポーラス白金電極/筒状白金電極)

L 体を含む場合、ピーク電流密度は L 体の濃度が増加するにつれて線形的に増加しているのがわかる。ラセミ溶液から D 体または L 体の濃度センシングが可能であることが示された。L 体の溶液中での存在が D 体による酸化電流の増加に影響を与えている可能性がある。

各種白金電極によるキラルセンシング

検出感度向上に向けて、電気化学活性とキラル選択性の向上に適した電極形態について検討した。電気化学活性を支配する電子授受速度や物質拡散速度に影響を与える、最適な電極の膜厚、電極表面形状が異なる電極形態を用いて、ピーク電流値とそのキラル選択性を評価した。

白金黒固定電極(図 2b)、多孔質白金粒子固定電極(図 2b)、多孔質白金電極(図 2a)の三種類を作製した。全て、白金粒子は 2 μg を固定化し、多孔質白金電極は、析出時に流した電荷量が全て白金の還元を利用されたと仮定し、同じ量が基板に析出するように電荷量を規定した。電極面積は全て同じ筒状の Pt 電極(0.02 cm^2)を用いた。各種白金電極の ECA を表に示す。粒子が積層し多孔質化している白金黒固定電極よりも、粒子にさらに細かい孔が空いている多孔質白金粒子を固定した電極の方が高い値となった。また、白金粒子固定電極よりも更に微細な細孔を多数有する多孔質白金電極が最も大きな ECA を有していた。本結果は、多孔質白金電極の方が粒子間の電氣的抵抗が小さいことも影響していると考えられる。データは割愛するが、ECA の大きさの順番と同様に多孔質白金電極で最も大きなピーク電流値が観測され、広い濃度範囲で高感度に濃度センシング可能な電極となった。

表 各種白金電極の実効表面積

(Electrochemically active area: ECA)

	ECA [cm^2]
白金黒固定電極	0.593
多孔質白金粒子固定電極	0.714
多孔質白金電極	1.325

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 0 件)

[学会発表] (計 4 件)

“Chiral Sensing of Glucose Using Porous Pt-Modified Electrodes Exposing Pt High-Index Planes,” Takuya Matsuzawa, and Mariko Matsunaga, PRiME 2016, Hawaii, USA, Oct. 4

(2016).

“Electrochemical Activity of Electrodeposited Meso-Porous Pt Electrodes,” Mariko Matsunaga, Hiroyuki Aoyama, Michinori Endo, Rikiya Karasuno, and Akihiro Nakayama, Lille, France, E-MRS, May 13 (2015).

「電気析出法による多孔質白金-カーボンナノチューブ複合触媒電極の作製」
青山裕之, 松永真理子, 電気化学会第 82 回大会(横浜), 3 月 15 日(2015).

“Catalytic Activity of Spherical Meso-Porous Pt Films-Deposited Fluorine-Doped Tin Oxide Substrate Covered By Multi-Walled Carbon Nanotube for Iodine Reduction,” Michinori Endo, Hiroyuki Aoyama, and Mariko Matsunaga, 2014 ECS & SMEQ Joint International Meeting, Cancun, Mexico, Oct.7 (2014).

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 1 件)

名称:キラル化合物の検出方法
発明者:松永真理子, 山内悠輔
権利者:学校法人 中央大学, 国立研究開発法人物質・材料研究機構
種類:特許願
番号:2016-141470
出願年月日:2016年7月19日
国内外の別:国内

○取得状況(計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者

松永真理子 (MATSUNAGA, Mariko)

中央大学・理工学部・助教

研究者番号:90507881

(2)研究分担者

()

研究者番号:

(3)連携研究者

(4)研究協力者

山内悠輔 (YAMAUCHI, Yusuke)

法人物質・材料研究機構, 国際ナノアーキ
テクニクス研究 拠点 主任研究者

研究者番号:10455272

梶晃平 (KAJI, Kohei)

中央大学・大学院・学生

青山裕之 (AOYAMA, Hiroyuki)

中央大学・大学院・学生

遠藤真智士(ENDO, Michinori)

中央大学・大学院・学生

松澤拓也 (Matsuzawa, Takuya)

中央大学・大学院・学生