

## 電気化学領域

教授：桑畑 進，講師：橘 泰宏

ホームページ：<http://www.chem.eng.osaka-u.ac.jp/~elechem/>

Eメール：[kuwabata@chem.eng.osaka-u.ac.jp](mailto:kuwabata@chem.eng.osaka-u.ac.jp)



## 界面のナノスケール設計

電気化学は、電気エネルギーと化学エネルギーとの変換を扱う研究分野である。その変換を高効率で行うためには、固体（すなわち電極）と液体（または気体）の間の界面をナノスケールで設計することが重要な課題となる。そして、描いた設計図を具体化することについても、電気化学的技術は極めて有効な手段となり得る。本研究グループの研究課題のひとつは、エネルギー変換を高効率で行うことが出来る電極を調製することである。

アルキルチオールは、金属表面に強く化学吸着するとともに、分子が自ら規則正しく配列して自己集合単分子膜（SAM）と呼ばれる強固にパッキングされた単分子膜を形成する（図1）。一方、金属のアンダーポテンシャル析出（UPD）は、金属の単原子層を形成させるのに有効な方法である。我々は、SAMで被覆した電極を使っても、チオールのアルキル鎖が比較的短ければUPDが行えることを見出した（図2）。この方法を用いることにより、電極表面をナノスケールで設計して具体化する技術を開発した。



Applied Electrochemistry Group

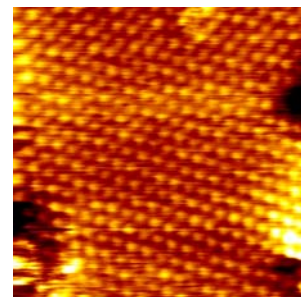
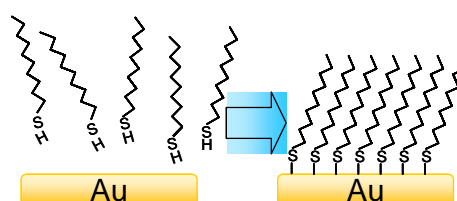


図1 アルキルチオール分子の自己集合単分子膜。

## ナノスケールでの電極触媒の設計

アルキルチオールSAMと金属のUPDを組み合わせることにより、金属の単原子層アイランドを調製するユニークな方法を開発した。それによって、白金の単原子層アイランドの調製に成功している。調製した白金単原子層アイランドの走査型トンネル顕微鏡像の一例を図3に示す。電極表面に吸着させたアルキルチオール分子は、電気化学的手法を用いたら簡単に脱離させることが可能である。このようにして調製した金属の単原子層アイランドは、金属の物性と金属の電極触媒能との関係を調べるのに最も適した電極となり得る。白金の単原子層アイランドの場合、アイラン

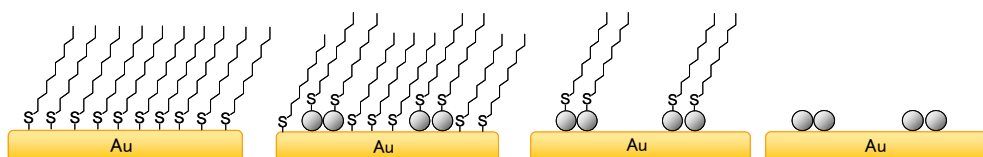


図2 自己集合単分子膜で被覆した電極への銀のアンダーポテンシャル析出。

ドのサイズが数 nm の時に最も触媒活性が高くなる。この結果は、これまでに行われてきた白金粒子の電極触媒能に対する粒子のサイズ効果の結果を論理的に裏付ける証拠となった。

## 生体分子活性を有する電極の開発

本研究グループは、電極表面にグルコースオキシダーゼ、コレステロールオキシダーゼ、コレステロールエステラーゼ、ユリカーゼ、アミノ酸参加酵素といった生体分子と電子メディエータを固定する方法を開発した。それらの固定をナノスケールで設計を行うために、アルキルチオール SAM、グルタルアルデヒド、アルキルチオール SAM と脂質で構成される 2 分子膜などを巧みに利用する。調製した電極は、高基質選択性を有するバイオセンサーや電気化学有機合成用電極として優れた特性を有している。

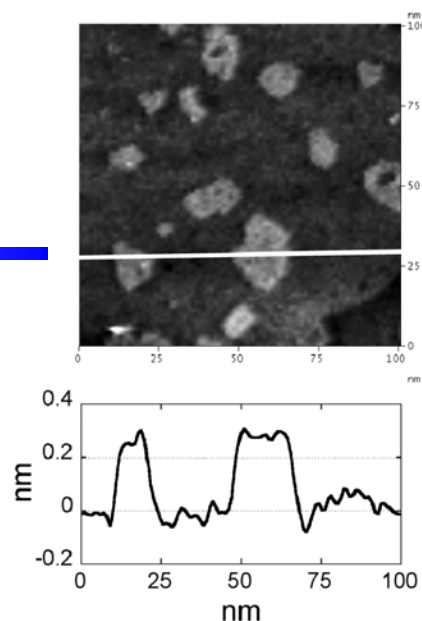


図3 金基体上に析出させた白金の単原子層アイランド

## 導電性高分子と無機材料とのコンポジット化

導電性高分子と無機材料とのコンポジットを合成するための電気化学的および化学的手法を開発した。特に、導電性高分子と金属酸化物とのコンポジットにおいて、精密な手法を確立した。調製したコンポジットは、導電性高分子と無機材料の両者の機能が協調した興味深い特性を示した。現在、この手法を用いて充電可能な二次電池材料や燃料電池の電極触媒層等の開発を行っている。

## 主な原著論文

- (1) “Underpotential Deposition of Silver onto Gold Substrates Covered with Self-Assembled Monolayers of Alkanethiols To Induce Intervention of the Silver Between the Monolayer and the Gold Substrate,” Oyamatsu, Daisuke; Nishizawa, Matsuhiko; Kuwabata, Susumu; Yoneyama, Hiroshi, *Langmuir*, **14**(12), 3298-3302 (1998); “Underpotential Deposition Behavior of Metals onto Gold Electrodes Coated with Self-assembled Monolayers of Alkanethiols,” Oyamatsu, Daisuke; Kuwabata, Susumu; Yoneyama, Hiroshi, *J. Electroanal. Chem.*, **473**(1-2), 59-67 (1999); “Oxygen Reduction at Silver Monolayer Islands Deposited on Gold Substrate,” Kongkanand, Anusorn; Kuwabata, Susumu, *Electrochem. Commun.*, **5**(2), 133-137 (2003); “Oxygen Reduction at Platinum Monolayer Islands Deposited on Au(111),” Kongkanand, Anusorn; Kuwabata, Susumu, *J. Phys. Chem. B.*, **109**(49), 23190-23195 (2005).
- (2) “Amperometric Determination of Total Cholesterol at Gold Electrodes Covalently Modified with Cholesterol Oxidase and Cholesterol Esterase with Use of Thionin as an Electron Mediator,” Nakaminami, Takahiro; Ito Shin-ichiro; Kuwabata, Susumu; Yoneyama, Hiroshi, *Anal. Chem.* **71**(5), 1068-1076 (1999); “A Biomimetic Phospholipid/alkanethiolate Bilayer Immobilizing Uricase and an Electron Mediator on an Au Electrode for Amperometric Determination of Uric Acid,” Nakaminami, Takahiro; Ito, Shin-ichiro; Kuwabata, Susumu; Yoneyama, Hiroshi, *Anal. Chem.*, **71**(19), 4278-4283 (1999); “Novel Utilization of Impedance Measurement for Electrochemical Biosensing Aiming at Elimination of Influence by Interference Materials,” Kuwabata, Susumu; Hasegawa, Hidefumi; Kano, Kenji, *Chem. Lett.*, **32**(1), 52-53 (2003).
- (3) “Charge-discharge Properties of Composites of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  and Polypyrrole as Positive Electrode Materials for 4 V Class of Rechargeable Li Batteries,” Kuwabata, Susumu; Masui, Shingo; Yoneyama, Hiroshi, *Electrochim. Acta*, **44**(25), 4593-4600 (1999); “Charge-discharge Properties of Chemically Prepared Composites of  $\text{V}_2\text{O}_5$  and Polypyrrole as Positive Electrode Materials in Rechargeable Li Batteries,” Kuwabata, Susumu; Masui, Shingo; Tomiyori, Hidemasa; Yoneyama, Hiroshi, *Electrochim. Acta*, **46**(1), 91-97 (2000); “Photodeposition of Pt on Composite Films of Nafion and Conducting Polymer and  $\text{O}_2$  Reduction Using the Composite Film-coated Electrode,” Nakano, Hiroyuki; Tachibana, Yasuhiro; Kuwabata, Susumu, *Electrochim. Acta*, **50**(2-3), 749-754 (2004).