

金電極の表面修飾がアスコルビン酸の電気化学的酸化に及ぼす影響

加藤 正敏, 本間 俊将, 近藤 みずき, 桑原 敬司*, 下村 雅人
長岡技術科学大学 生物系 (〒940-2188 新潟県長岡市上富岡町 1603-1)

* kuwataka@vos.nagaokaut.ac.jp

Influence of Surface Modification of Gold Electrodes on Electrochemical Oxidation of Ascorbic Acid

Masatoshi KATO, Toshimasa HOMMA, Mizuki KONDO, Takashi KUWAHARA
and Masato SHIMOMURA

Department of Bioengineering, Faculty of Engineering, Nagaoka University of Technology
(1603-1, Kamitomioka-machi, Nagaoka 940-2188, Japan)

(Received November 29, 2013; Accepted December 26, 2013)

Abstract

For ascorbic acid fuel cells, an electrochemical oxidation of ascorbic acid has studied by using gold electrodes modified with self-assembled thiol monolayers. The thiol monolayers were formed by immersing the gold electrode into aqueous or ethanolic solutions containing 10 mM of thiol. The surface modification of the electrode with positively charged thiol monolayers shifted the onset potential for electrochemical oxidation of ascorbic acid to negative values. In contrast, modification of the hydrophobic thiol monolayer shifted the onset potential to positive values. The reaction kinetics for the electrochemical oxidation of ascorbic acid were analyzed with the rotating disk electrode technique. The kinetic currents obtained using electrodes modified with hydrophilic thiol monolayers were higher than those obtained using bare gold electrodes. The modification of the surface of the electrode with negatively charged monolayers and the hydrophobic monolayer decreased the kinetic current. Therefore, the positively charged electrode materials are effectively employed as an anode of the ascorbic acid fuel cell.

Key words: Ascorbic acid, self-assembled monolayer, fuel cell, reaction kinetics

1. はじめに

アスコルビン酸の電気化学的酸化は白金などの貴金属触媒を必要としない (Figure 1) [1]. また, アスコルビン酸は清涼飲料や保存食品, 菓子類, 健康食品, 化粧品,

風邪薬といった多くの身近にある製品に含まれているほど安全性の高い物質である [2]. このような利点に注目し, アスコルビン酸を燃料として使用するポータブル燃料電池の開発が検討されている [3-5].

しかし, 一方でアスコルビン酸を溶解するために強酸

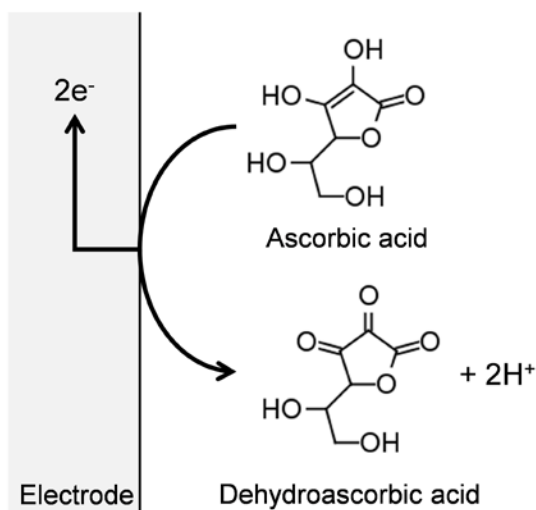


Figure 1 Electrochemical oxidation of ascorbic acid.

性の溶媒を利用しているという矛盾点も存在する。アスコルビン酸の特性を生かすためには、燃料溶液全体の安全性を考慮することが望ましい。さらに、電池を構成するうえで対極となる酸素還元極についても貴金属触媒を使用せず、強酸性溶液が必要なくなれば、アスコルビン酸を燃料とする利点がさらに増すと見える。

近年、有機導電体などを用いた電極表面の修飾によってアスコルビン酸の電気化学的酸化が促進されることが報告されている[6,7]。例えば、ポリアニリン修飾電極は、ポリアニリンの酸化還元反応を利用することでアスコルビン酸をより低い電位で酸化できる[8]。一方で、電気化学活性種の電極反応は電極材料表面の性質に影響を受ける。そのため、電極材料表面の性質を制御するのみでアスコルビン酸の電気化学的酸化を促進できる可能性がある。これが可能であれば、電極作製の簡略化や構造の単純化を導くため、アスコルビン酸を燃料とする電池を構成するうえで大きな利点となる。

そこで、電極表面の性質とアスコルビン酸酸化の関係性を明らかにするために、電極表面の荷電状態や親水・疎水状態などを想定してチオール自己組織化単分子層(self-assembled monolayer, SAM)により修飾した電極の作製を行い、それらを用いてアスコルビン酸の電気化学的酸化を検討した。その結果、親水性かつ正の電荷を

有する電極表面がアスコルビン酸の電気化学的酸化に適しているという結論に至った。本論文では、様々な置換基により修飾した電極表面の物性がアスコルビン酸の電気化学的酸化の際の電子移動速度や酸化開始電位に及ぼす影響について報告する。

また、本研究では強酸性溶液の使用を避け、貴金属触媒を使用しないアスコルビン酸燃料電池の構築を目指し、酸素還元極としてラッカーゼを触媒として使用するバイオカソードの利用を計画している。そこで、ラッカーゼを利用したカソードが高い性能を示し、アスコルビン酸の安定性が高いとされる pH 4.0 で実験を行った[9,10]。

2. 実験

2.1. 試薬および装置

2-アミノエタンチオール塩酸塩 および 1-プロパンチオールは東京化成工業(株)から購入した。2-(ジメチルアミノ)エタンチオール塩酸塩および 2-メルカプトエタノールは Sigma-Aldrich Co. LLC.から購入した。3-メルカプト-1-プロパンスルホン酸ナトリウムは和光純薬工業(株)から購入した。3-メルカプトプロピオン酸およびアスコルビン酸はナカライテスク(株)から購入した。試薬はすべて特級試薬もしくは分析用試薬を購入し、そのまま使用した。

電気化学的測定にはバイポテンシostat (BAS, ALS/DY2323) と回転リングディスク電極装置 (BAS, RRDE-3A) に接続した三電極セルを用いた。銀-塩化銀電極 (Ag/AgCl (sat. KCl)) および白金線をそれぞれ参照電極および対向電極として使用した。作用電極には測定対象として金電極を修飾した電極を使用した。

2.2. 自己組織化単分子層修飾電極の作製

金電極表面の修飾は以下の手順で行った。まず、電極(直径 3 mm)をアルミナ粉末 (0.5 μm) で研磨した後、10 分間超音波洗浄を行った。さらに、Piranha 溶液(硫酸と 30 %過酸化水素水を体積比でそれぞれ 3:1 の割合で混合した溶液)を電極表面に滴下し、15 分間静置した後、

Table 1 Thiols and SAM electrodes

Thiols	Electrodes
2-Dimethylaminoethanthiol	Au-N(CH ₃) ₂
2-Aminorthanthiol	Au-NH ₂
2-Mercaptoethanol	Au-OH
—	Au
3-Mercaptopropionic acid	Au-COOH
2-Mercaptoethanesulfonic acid	Au-SO ₃ H
1-Propanethiol	Au-CH ₃

蒸留水で洗浄した。次に、電極を 10 mM チオール溶液に室温下で 24 時間浸漬した。チオール溶液の溶媒には、2-アミノエタンチオール、2-(ジメチルアミノ)エタンチオールおよび 3-メルカプト-1-プロパンスルホン酸ナトリウムの場合は蒸留水、3-メルカプトプロピオン酸、2-メルカプトエタノールおよび 1-プロパンチオールの場合はエタノールを用いた。それぞれのチオール溶液から取り出した電極はエタノール、蒸留水の順に十分にすすいだ後、空气中、室温で乾燥した。

2.3. 電気化学的評価

アスコルビン酸の電気化学的酸化に対する SAM 修飾の影響は、1 mM のアスコルビン酸を含む 0.10 M クエン酸緩衝液 (pH 4.0) を用いたリニアスイープボルタムメトリによって評価した。測定範囲は -0.1 V から +0.7 V vs. Ag/AgCl (sat. KCl)、掃引速度は 2 mV/s とした。また、回転電極法を用いる場合は、電極の回転速度を 50 rpm から 400 rpm の範囲内で調節した。なお、Figure 2 および 3 はアスコルビン酸を含まない 0.10 M クエン酸緩衝液を用いて測定したバックグラウンド電流を差し引いたものを示している。

3. 結果および考察

3.1. SAM 修飾電極の作製

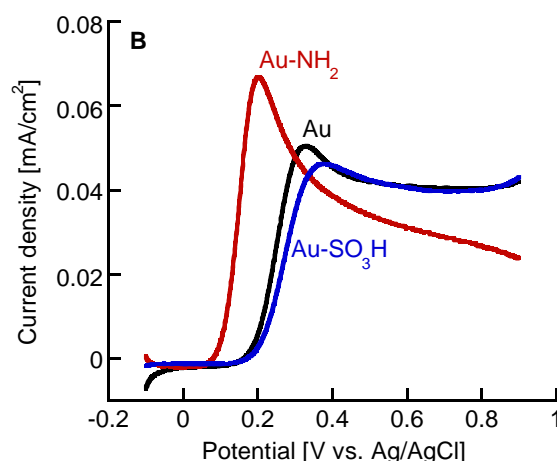
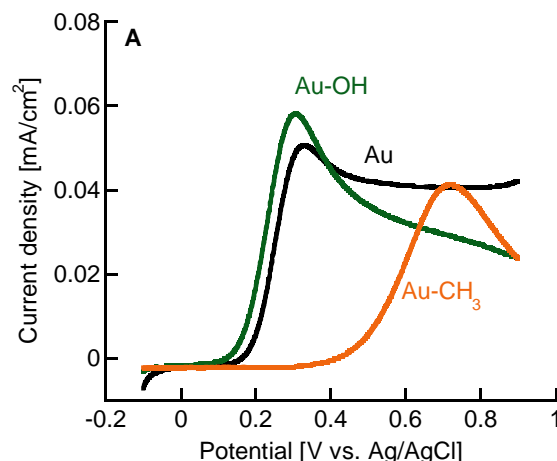


Figure 2 Linear sweep voltammograms for the electrochemical oxidation of ascorbic acid (1 mM) at the electrodes modified with various thiol monolayers in 0.10 M citrate buffer (pH 4.0). Potential scan rate was 2 mV/s.

SAM の形成には、チオール誘導体の濃度、浸漬時間、溶媒および浸漬温度などが影響する。特に、濃度および浸漬時間は重要なパラメータであり、低濃度のチオール溶液では SAM の形成に長い浸漬時間を必要とする [11,12]。一方で、ミリモラーオーダーの濃度の場合、チオール誘導体は数分で電極表面に高密度に結合し、数時間で再配向して SAM を形成する。本実験ではチオール溶液の濃度を 10 mM、浸漬時間を 24 時間と設定し、高密度な SAM の形成を試みた。作製した SAM 修飾電極の略称を Table 1 に示した。

Table 2 Onset potential of ascorbic acid oxidation at thiol monolayer modified electrodes

	Onset potential [V vs. Ag/AgCl (sat. KCl)]
Au-N(CH ₃) ₂	0.12
Au-NH ₂	0.12
Au-OH	0.17
Au	0.20
Au-COOH	0.22
Au-SO ₃ H	0.22
Au-CH ₃	0.42

3.2. 酸化開始電位への SAM 修飾の影響

リニアスイープボルタンメトリによりアスコルビン酸の電気化学的酸化を行った結果、未修飾の金電極および全ての SAM 修飾電極がアスコルビン酸の電気化学的酸化に起因する電流の増大を示した (Figure 2)。しかし、SAM の作製に使用したチオールを有する置換基の種類によってアスコルビン酸の酸化開始電位に違いが見られた。

Figure 2A は水酸基 (Au-OH) とメチル基 (Au-CH₃) によって修飾した電極によるアスコルビン酸の酸化の様子を示している。水酸基で修飾した場合、未修飾の金電極を用いた場合と比較して、酸化開始電位は約 0.03 V 卑にシフトした。また、メチル基で修飾した場合、酸化開始電位は大幅に貴にシフトした (0.22 V)。これらの結果の比較から、アスコルビン酸の電気化学的酸化に対する電極表面の親水性の重要性がわかる。アスコルビン酸は水溶性の物質であり、燃料として利用する場合も水溶液であることが望ましい。また、測定に使用した溶液の pH は 4.0 であり、イオン化したアスコルビン酸 (pKa 4.2) が存在する。したがって、アスコルビン酸の電極表面への輸送を考えた場合、水を溶媒とする限り疎水性の高い電極表面は不利であり、アスコルビン酸燃料電池に使用する電極材は表面の親水化を考慮する必要があるといえる。

Figure 2B はアミノ基を有するチオールによって修飾した電極 (Au-NH₂) とスルホン酸を有するチオールにより修飾した電極 (Au-SO₃H) により得られたアスコルビン酸酸化電流を示している。未修飾の金電極を用いた場合と比較すると、Au-NH₂ を用いた場合は酸化開始電位が 0.08 V 程度、卑にシフトした。この値は親水性を有する Au-OH を用いた場合よりも大きい。一方で、スルホン酸基で修飾した電極を用いた場合にはやや貴にシフトした (約 0.02 V)。これらの結果は電極表面の荷電状態の影響を示している。測定に使用した溶液中 (pH 4.0) では、Au-NH₂ は主に正、Au-SO₃H は負に荷電している。また、前述のようにアスコルビン酸は負に荷電している。これらを考慮すると、アミノ基により修飾した電極が示した酸化開始電位のシフトは、未修飾の金電極と比較して親水性が高いことに加え、正に荷電することで負に荷電したアスコルビン酸との親和性が向上したためであると予想される。一方で、スルホン酸基で修飾した電極を用いた場合に酸化開始電位がやや貴にシフトした要因は、親水性が高くなっているものの、負に帯電した表面を形成することで、同じ負電荷を有するアスコルビン酸との静電的な反発が生じているためであると考えられる。

チオール修飾電極を用いて測定した酸化開始電位を Table 2 にまとめた。酸化開始電位は親水性かつ正に荷電した表面を有する電極を用いた場合に最も卑となり、疎水性の置換基で修飾すると最も貴となった。酸化開始電位は燃料電池に組み込んだ際の電極電位に対応する。すなわち、この値が卑であるほど電池の開放電圧は大きくなる。Au-NH₂ と Au-CH₃ を例にあげると、Au-NH₂ を利用した場合には Au-CH₃ を利用した場合よりも電池の開放電圧は 0.3 V 程度大きくなる。

3.3. 電気化学触媒活性への SAM 修飾の影響

電極表面の置換基はアスコルビン酸の酸化の際の電流値にも影響すると考えられる。電流値の違いは Figure 2 に示したリニアスイープボルタンメトリで得られたピーク電流値からも比較することはできる。しかし、ここではより詳細な解析を行うために回転電極法を利用した電

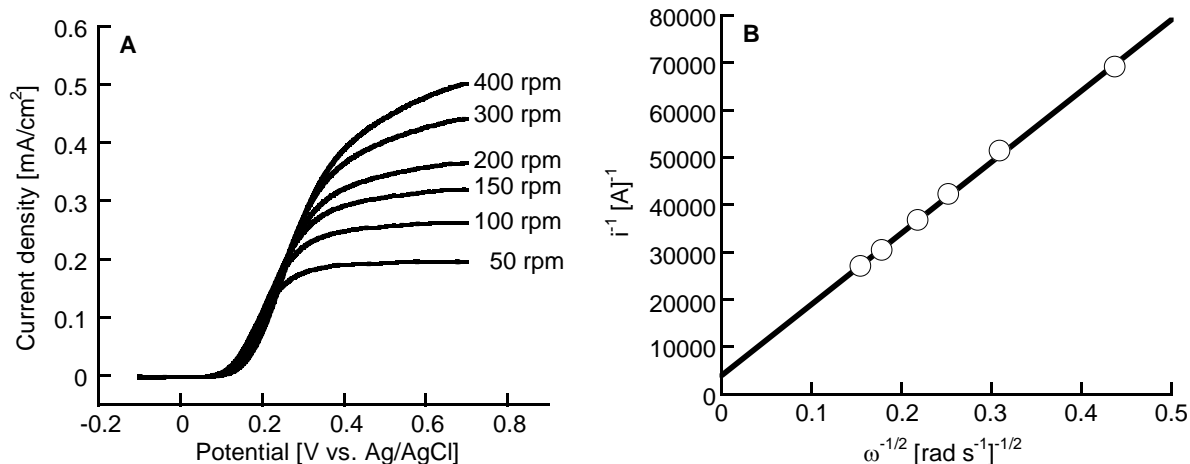


Figure 3 A: Rotating disk voltammograms for the electrochemical oxidation of ascorbic acid (1 mM) at Au-NH₂ in 0.10 M citrate buffer (pH 4.0). Potential scan rate was 2 mV/s. Electrode rotation rates were from 50 to 400 rpm. B: Koutecky-Levich plots for the electrochemical oxidation of ascorbic acid at Au-NH₂.

極触媒活性の評価を行った。

例として、Au-NH₂ を用いて得られた測定結果を Figure 3A に示した。アスコルビン酸の電気化学的酸化に起因する電流は+0.12 V vs. Ag/AgCl (sat. KCl)以上の電位で得られ、より貴な電位ではほぼ一定になった。電流値が貴な電位で頭打ちになるのは、アスコルビン酸の拡散律速によるものであり、この時の電流値は拡散限界電流と呼ばれる。電極回転数を増やしアスコルビン酸の拡散の効率を上げることで、拡散限界電流は増加する。

得られた結果は以下の式(1)によって表される Koutecky-Levich プロットを用いて解析した[13]。

$$i^{-1} = i_k^{-1} + (0.62nFAD^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}C^*)^{-1} \quad (1)$$

ここで、 i は拡散限界電流 (mA)、 n は反応電子数(2)、 F はファラデー定数 (96485 C/mol)、 A は電極表面積 (0.071 cm²)、 D はアスコルビン酸の拡散係数 (cm²/s)、 ω は電極回転の角速度 (例えば、50 rpm = 5.2 rad/s)、 ν は溶液の動粘度 (0.01 cm²/s)、 C^* はアスコルビン酸濃度 (1 μmol/cm³) を示している。 i_k は反応物質の電極表面の濃度と沖合の濃度が等しいとみなせるときの電荷移動律速電流であり、活性化支配電流と呼ばれ、電極触媒

Table 3 i_k for oxidation of ascorbic acid

	i_k [mA]
Au-N(CH ₃)	0.25
Au-NH ₂	0.25
Au-OH	0.25
Au	0.14
Au-COOH	0.14
Au-SO ₃ H	0.06
Au-CH ₃	0.05

活性を表す指標となる。すなわち、 i_k が大きいほど、アスコルビン酸の電気化学的酸化を促進していることを意味する。

各回転数の逆数の平方根 [$\omega^{-1/2}$] に対して+0.7 V vs. Ag/AgCl (sat. KCl)での拡散限界電流の逆数 [i^{-1}] を Figure 3B に示すようにプロットし、切片から i_k を求めた。また、その結果を Table 3 にまとめた。結果として、 i_k は親水性または正の電荷を持つ置換基を有する修飾電極で高いことがわかった。 i_k の値は電子移動律速条件での電流を示しているため、その値の相違はアスコルビン

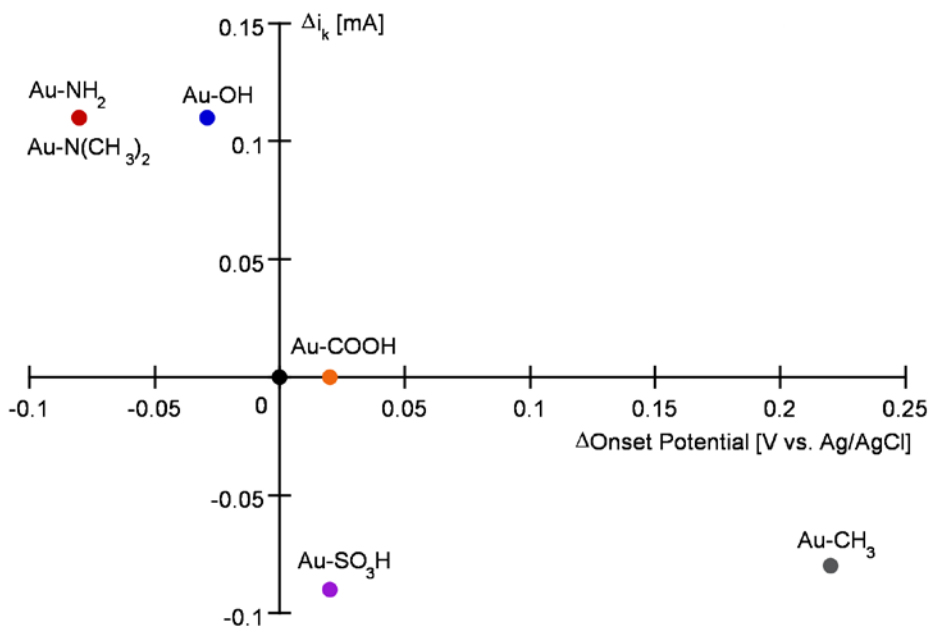


Figure 4 Relation between Δ onset potential and Δi_k for the electrochemical oxidation of ascorbic acid with the electrodes modified with thiol monolayers.

酸と電極との間の電子移動速度の相違に対応する。すなわち、Table 3 に示した結果から、親水性の電極表面はアスコルビン酸との親和性が高く、速やかに電子移動が起こることがわかる。対照的に、疎水性や負の電荷を有するチオールで修飾した電極表面では、アスコルビン酸との間で電子の移動が起こりづらくなっている。

3.4. アスコルビン酸燃料電池への適用

チオール修飾電極を用いて測定したアスコルビン酸の電気化学的酸化の酸化開始電位に対して i_k を未修飾の金電極で得られた値を原点とした直交座標系にプロットした (Figure 4)。アスコルビン酸燃料電池への適用を考慮した場合、酸化開始電位の値が卑であるほど開放電圧が増加し、活性化支配電流 i_k が大きいほど得られる電池電流の値が増加する。すなわち、Figure 4 において第二象限にプロットされるものが燃料酸化極として適しているといえ、本研究では Au-NH₂ や Au-N(CH₃)₂ がこれにあたる。逆に、第四象限にプロットされ、さらに原点から遠い Au-CH₃ は燃料酸化極には適さない。

4. まとめ

本論文では、アスコルビン酸燃料電池の燃料酸化極に利用する電極材料の表面に正に荷電する性質を付与することで、電池電圧および電池電流の増加が期待できることを示した。また、疎水性の強い電極材はアスコルビン酸燃料電池で利用する電極には適さないことを明らかにした。

本研究で得られたデータはすべて 0.10 M クエン酸緩衝液 (pH 4.0) 中で得られたものである。電極材料の表面電荷の効果は測定溶液の pH やイオン種、イオン強度などに影響を受けることが予想される。したがって、今後それらの影響を詳細に解析していく計画である。

引用文献

[1] Y. Zeng, N. Fujiwara, S. Yamazaki, K. Tanimoto, P. Wu, J. Power Sources, vol. 185, pp. 95-103 (2008).
 [2] 日本ビタミン学会, ビタミンハンドブック [2] 水溶性ビタミン, 化学同人 (1990).

- [3] N. Fujiwara, S. Yamazaki, Z. Siroma, T. Ioroi, K. Yasuda, *Electrochem. Commun.*, vol. 8, pp. 720-724 (2006).
- [4] N. Fujiwara, Z. Siroma, T. Ioroi, K. Yasuda, *J. Power Sources*, vol. 164, pp. 457-463 (2007).
- [5] S. Uhm, J. Choi, S. T. Chung, J. Lee, *Electrochim. Acta*, vol. 53, pp. 1731-1736 (2007).
- [6] P.R. Roy, M.S. Saha, T. Okajima, T. Ohsaka, *Electroanalysis*, 2004, vol. 16, pp. 289-297 (2004).
- [7] L. Zhang, S. Dong, *J. Electroanal. Chem.*, 2004, vol. 568, pp. 189-194 (2004).
- [8] J. Yano, H. Hirayama, Y. Harima, A. Kitani, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 157, pp. 506-511 (2010).
- [9] 宮本貞一, 壺貫田善子, 三島和子, 共立薬科大学研究年報, vol. 4, pp. 7-11 (1958).
- [10] T. Kuwahara, T. Asano, M. Kondo, M. Shimomura, *Bioelectrochemistry*, vol. 91, pp. 28-31 (2013).
- [11] Ewall, G. M. Whitesides, R. G. Nuzzo, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 111, pp. 321-325 (1989).
- [12] F. Bensebaa, R. Voicu, L. Huron, T. H. Ellis, E. Kruus, *Langmuir*, 1997, vol. 13, pp. 5335-5340 (1997).
- [13] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical methods, Fundamentals and Applications*, 2nd ed., pp.341, Wiley, New York (2001).