

## 論文の内容の要旨

論文題目      Electrochemical Characterization and applications of Highly Boron-Doped  
Diamond Thin-Films and Microelectrodes

(和訳    ボロンを高濃度でドーピングしたダイヤモンド薄膜と微小電極の特性と応用)

氏名    ブルス   サラダ   ベンカタ  
         Bulusu   Sarada   Venkata

結晶系が  $sp^3$  カーボンであるダイヤモンドは、最高硬度、高い電気抵抗、高い熱電導性、光学的透明性、化学的安定性をはじめとする多くのすぐれた物理化学的特性をもつ。また、ダイヤモンドはすぐれた絶縁体（抵抗,  $\sim 10^{16}\Omega\text{cm}$ ）であるが、ホウ素をドーピングすることによりその抵抗は減少し、ホウ素を高ドーピングしたときには導電体（抵抗,  $< 0.1\Omega\text{cm}$ ）としてふるまうという特性ももつ。このようにして作製した高濃度ホウ素ドーピングダイヤモンド薄膜を電極として用いると、従来電極として用いられているグラッシーカーボン（GC）や HOPG 電極に比べてすぐれた電気化学的特徴をもつ。水溶液や非水溶液系において電位窓が広く、残余電流が極めて小さく、電気化学的に極めて安定であるということが特徴である。

本論文では、ダイヤモンド薄膜と微小電極の電気化学的特性とその応用について検討した。はじめに、導電性ダイヤモンド薄膜の電気化学的分析についての研究について述べる。まず、生物起源のアミンであるヒスタミン（HI）とセロトニン（5-ヒドロキシトリプトアミン、5-HT）について、また合成試薬のエチレンジアミン四酢酸（EDTA）とニトリロ三酢酸（NTA）について、リニアスイープボルタンメトリー（LSV）、ハイドロダイナミックボルタンメトリー、フローインジェクション分析（FIA）、高速液体クロマトグラフィー（HPLC）のそれぞれの手法を用いて電気化学的検出を行った。後半において、ダイヤモンド微小電極の作製と、ラマン分光、サイクリックボルタンメトリーを用いたその評価について述べる。

## 実験

高濃度ホウ素ドーパダイヤモンド薄膜は、マイクロ波プラズマ CVD 法を用い、 $0.5\mu\text{m}$  のダイヤモンド粒子で核づけをした Si 基板上に作製した。その際、チャンバー内の水素圧は 115Torr、マイクロ波の出力は 5kW で行った。炭素源としてアセトン、メタノール混合溶液 (9:1(v/v)) を用い、ホウ素源として  $\text{B}_2\text{O}_3$  をこの混合溶液に溶解した。10 時間でおおよそ  $40\mu\text{m}$  の厚さをもつダイヤモンド薄膜が成長する。微小電極は、タングステン線 (直径  $50\mu\text{m}$ ) を 2M の NaOH 溶液中で 45 秒間 3V で電気化学的にエッチング処理をして作製した。タングステン線の先端は  $100\text{nm}$  のダイヤモンド粒子懸濁液中で超音波処理をすることにより核づけを行い、ダイヤモンドであるタングステン線の先端のみが露出するようにガラス管中に密封し、水銀を介して導線を用い、導通をとった。電気化学的測定には、サイクリックボルタンメトリー測定のため、対極として白金を、参照極として飽和カロメル電極 (SCE) を用いた。フローインジェクション分析 (FIA) と高速液体クロマトグラフィー (HPLC) を用いた実験の際には対極としてステンレスチューブを、参照極として Ag/AgCl 電極を用いた。また、クロマトグラフィーによる分離には ODS-3 と PRP-1 ポリ (スチレン-ジビニルベンゼン) カラムを用いた。

## 結果と考察

### ヒスタミンとセロトニンの電気化学的酸化

ヒスタミン (HI) とセロトニン (5-HT) は多くの食物に含まれる重要な生物起源アミンであり、生体系において化学的伝達物質として働く。そのため、HI の検出は哺乳動物のシステムにおいて食物の輸送をモニターすることやさまざまなアレルギー反応を検出することにおいて極めて重要である。図 1 に、グラッシーカーボン電極とダイヤモンド電極のそれぞれにおける、 $0.1\text{M}$  リン酸緩衝液中  $100\mu\text{M}$  の HI のリニアスイープボルタモグラムを示す。GC 電極を用いた場合は、残余電流の急激な立ち上がりのため、ヒスタミン

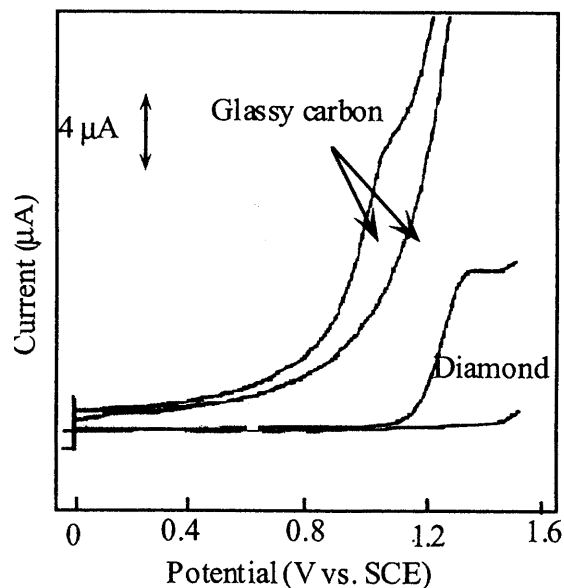


Figure 1. Linear sweep voltammograms for  $100\mu\text{M}$  HI in  $0.1\text{M}$  phosphate buffer (pH 7). (1) GC electrode ( $0.196\text{cm}^2$ ); (2) diamond electrode ( $0.189\text{cm}^2$ ). The potential sweep rate was  $100\text{mV s}^{-1}$ .

酸化が起こるべき  $1.2\text{V}$  (v.s. SCE) においても明瞭なピークとして観測されないが、ダイヤモンド電極を用いた場合は、 $1.4\text{V}$  (v.s. SCE) に明瞭な酸化ピークが観測された。また、 $1.6\text{V}$  (v.s. SCE) における残余電流は  $3.18\mu\text{Acm}^{-2}$  と観測された。また、ピーク電流は

スキャン速度  $500\text{mVs}^{-1}$  までは  $v^{1/2}$  に対して正比例することから、この反応は拡散律速であることを示している。さらに、ダイヤモンド電極のシグナル-バックグラウンド比はグラッシーカーボン電極で得られるその値より約一桁高く、ダイヤモンド電極の優位性を示している。一方、セロトニン (5-HT) レベルの変化が様々な精神病や胃腸病を引き起こすなど、それは神経伝達物質として非常に重要な役割を果たしており、その高感度検出も必要不可欠である。ところが 5-HT は、HOPG やカーボンファイバー電極の表面に強く吸着するため電気化学的検出に不適切であった。そこで、本研究では表面の安定性によりこの問題を克服できるダイヤモンド電極を用いた。その結果、ダイヤモンド電極における酸化ピークは  $0.42\text{V}$  (v.s. Ag/AgCl) であり、グラッシーカーボンで得られるそれよりやや高かった。また、5-HT の GC を用いた際のボルタモグラムでは 2 度目のサイクルのときかなり激しく攪拌しても部分的にしか戻らないのに対し、ダイヤモンド電極を用いた際は、溶液を攪拌することによりもとの状態に戻った。これより、ダイヤモンド電極の表面への吸着は少ないことがわかる。さらに、 $-0.15\text{V}$  に中心をもつ還元ピークは酸化生成物である吸着したキノンによると考えられるが、GC における酸化還元ピーク電位差 ( $35\text{mV}$ )、あるいはピーク電流がスキャン速度に比例しているという結果は、その酸化生成物が表面に強く吸着していることを示唆している。それに対し、ダイヤモンド電極においては酸化還元ピーク電位差  $110\text{mV}$  をもち広く非対称なピークが見られることからそのような吸着がないと考えられる。

フローインジェクション分析において、GC では、設定電位に変化させたあと一定の電流になるまで 45 分はかかるのに対し、ダイヤモンド電極を用いた際には 15 分以内で残余電流が一定になる。はじめに、ハイドロダイナミックボルタモグラムにより HI と 5-HT をフロー状態での検出電位を決定した。HI と 5-HT のそれぞれにおいて、その電位は  $1.28\text{V}$ 、

$0.43\text{V}$  (v.s. Ag/AgCl) と見積もられた。図 2 は、 $10\text{nM}$  の 5-HT をそれぞれ  $20\mu\text{L}$  注入したダイヤモンド電極での電流測定の結果を示す。これより、ダイヤモンド電極を用いたフローインジェクション分析の感度が非常に良好であることがわかる。明瞭なピークが極めて良い再現性  $500\text{nM}$  の HI (S/N 比= $13.8$ ) においても  $1.3\text{V}$  において見られた。以上より、5-HT と HI の両方において非常に広い範囲 (4 桁) で良好な検量線を作成することができた。さらに、多くの他の電気化学的活性なアミンやそれらの代謝物が同時に存在する際に

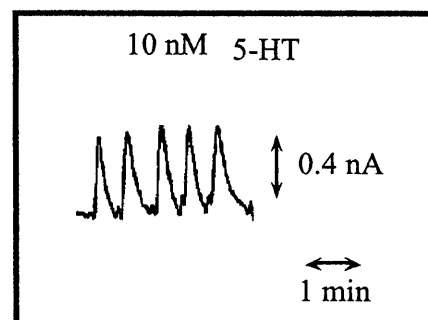


Figure 2. Amperometric results for FIA with a diamond film for  $20\text{-}\mu\text{L}$  injections of  $10\text{ nM}$  5-HT in  $0.1\text{ M}$  phosphate buffer. Flow rate =  $1\text{ mL min}^{-1}$

は、液体クロマトグラフィーによる分離が必要となるが、ODS カラムを用いることにより、いくつかの他のアミンの存在下においても 10nM の 5-HT と 500nM の HI の分離を行うことに成功した。

#### EDTA と NTA の液体クロマトグラフによる微量検出

EDTA や NTA などのアミノポリカルボン酸は錯生成能力をもち、広く工業的・薬剂的に利用されている物質である。これらの物質の洗浄剤中や食物中で使用は、結果として自然環境への放出・汚染へとつながることになる。重金属イオンとの強い錯生成能は堆積物中から重金属イオンの放出を促し、河川および地下水での重金属濃度レベルの上昇を引き起こし、その濃度は有毒レベルに達する。

EDTA や NTA の検出には一般的に液体クロマトグラフが用いられる。検出技術は、移動相での試薬配位子—金属により生成された錯体の UV 吸収をベースとしたものである。ところが、この方法では、金属—配位子錯体によるデータ変動が生じること、またサンプル前処理に長時間を要するという欠点がある。したがって、EDTA と NTA を電気化学的に直接検出する方法は非常に有利な手法である。しかしながら、従来のカーボンや白金

電極ではこれらの物質の酸化電位が高いこと、また感度が非常に低いために電気化学的検出は困難であった。ダイヤモンド電極は広い電位窓をもち、残余電流が低いことから、この EDTA と NTA を検出するには適した電極であると考えられる。PH1.6 のトリクロロ酢酸中での EDTA と NTA の酸化電位は、それぞれ 1.3 と 1.4V である。移動相の低い pH は金属イオンの干渉を抑制する。100  $\mu$ M EDTA と NTA のトリクロロ酢酸 (pH1.3) 移動相中でのヒドロダイナミック・ボルタモグラムを図 3a に示す。図 3b に通常の水中の濃度である 20nM の EDTA と NTA の作動電位 1.3V におけるクロマトグラムを示す。

この濃度はマス・スペクトロスコピーなどの他の分析方法での検出限界と同じレベルであるが、カーボン・ペースト電極で報告されている検出限界よりも二桁低い

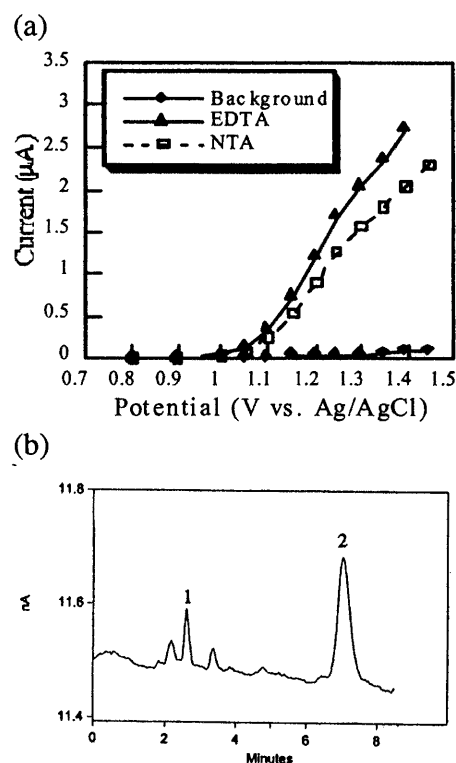


Figure 3. (a) Hydrodynamic voltammograms for 100  $\mu$ M EDTA and NTA with trichloroacetic acid (pH 1.6) as mobile phase. (b). Chromatogram for 20 nM concentration of standard mixture of EDTA (1) and NTA (2). Applied potential = 1.3 V.

濃度である。数時間の分析時間中に数度にわたりこの混合溶液の検出を試みたが、安定したクロマトグラムを得ることができた。また、 $25\mu\text{M}$  までの濃度範囲にわたってシグナルのリニアリティーを確認した。

#### ダイヤモンドマイクロ電極の作製と電気化学的特性評価

マイクロ電極は、定常状態での分析、低い残余電流および小さいオーム損などの電気化学分析に適した特性をもつことで知られている電極である。そのマイクロオーダーサイズから、生体組織における *in vivo* ボルタモグラム検出に用いられる。生体組織中では白金やカーボン・ファイバーなどの材料が一般的に用いられているが、これらの物質は高い残余電流や安定性が低いなどの欠点がある。この点で利点のあるダイヤモンドはとくに、

バイオセンサー用のマイクロ電極の材料として有望な材料である。タングステン・ファイバー上に堆積したホウ素をドーパしたダイヤモンドの SEM 像を図 4a に示す。このダイヤモンド結晶は、ラマンスペクトラムにおいて  $1332\text{cm}^{-2}$  にシャープなピークがみられることから、品質の高いダイヤモンドであることがわかる。 $1600\text{cm}^{-2}$  付近にピークが見られないことから、ダイヤモンド多結晶はノンダイヤモンドによる不純物が非常に少ないことが確認されている。さらに、ダイヤモンド薄膜と異なり、 $1200\text{cm}^{-2}$  付近にもピークが見られないことから、デイスオーダー・ダイヤモンドも少ない

ことが確認された。図 4b にフェロシアン酸の酸化に対するサイクリック・ボルタモグラムを示す。シグモイダルでヒステリシスのないボルタモグラム形状はマイクロ電極特有のものである。観測された半波電位  $+0.21\text{V vs SCE}$  は一般的に用いられている電極で報告された値と一致した。マイクロ電極の直径は  $I_{lim} = 4nFD C_r$  の関係式から  $20\mu\text{m}$  であった。ここで  $I_{lim}$  は限界電流値、 $C$  は濃度、 $D$  は拡散係数、 $r$  はマイクロ電極の直径である。球面拡散による擬似定常状態であることから、限界電流値は低い走査速度領域においては走査速度に依存しないことが確認された。さらに  $200\text{nM}$  のフェロシアン酸に対して明瞭なボルタモグラムを得ることができ、高感度な電気化学センサーへの応用が可能なが実証された。

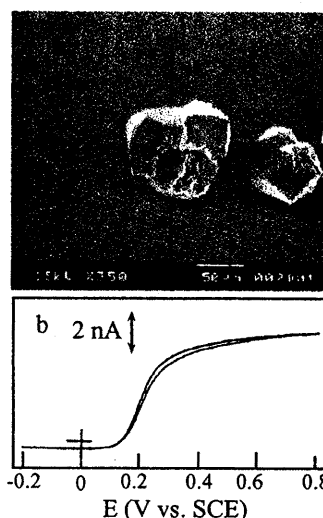


Figure 4. (a) SEM micrograph of diamond crystals deposited on tungsten fibers. (b) Cyclic voltammograms at diamond microelectrode for  $1. \text{mM K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  in  $0.1 \text{M KCl}$ . Sweep rate =  $10 \text{mV s}^{-1}$ .

## 結論

高品質な導電性ダイヤモンド電極は HI と 5-HT などの生体アミン類の酸化検出に高い性能を有することが示された。FIA を用いた結果から、この二つの生体アミンに対しなんら誘導体化することなく、限界濃度それぞれ 500nM (HI)、10nM (5-HT) で検出でき、この濃度は実試料中の濃度と等しいレベルである。またこの二つのアミンは液体クロマトグラフ分離後の他のアミン類と共存下でも検出可能であった。錯生成物質、EDTA と NTA はその強い錯生成能力から環境中で金属イオン濃度の上昇を引き起こす物質である。これらの物質を酢酸溶液中で検出することに成功した。ダイヤモンドマイクロ電極を作製し、その電気化学センサーとしての特性を検証した。