

論文の内容の要旨

論文題目 Surface Modification and Electrochemical
Characterization of Conductive Diamond Electrodes
(和訳 導電性ダイヤモンド電極の表面修飾と電気化学特性)

氏名 野津英男

1. 背景

気相中における人工ダイヤモンドの合成法の確立と進歩により、硼素を高濃度に p 型ドーピングした導電性ダイヤモンド電極が合成され、新規電極材料として注目を集めてきた。ドーピングにより導電性を付与することで、ダイヤモンドの優れた物理化学特性と併せて、優れた電気化学特性を有することが報告されている。反面、水素終端表面を有することから、表面化学修飾が困難であることや、選択性が低く触媒活性がないことなどが、短所として挙げられる。

そこで、本研究は表面化学修飾によって短所を克服し、より応用範囲の広い機能性電極としてのダイヤモンド電極の活用と、それら化学修飾に付随する基礎特性の解明を目的とした。

具体的には、まず、ダイヤモンド電極の酸化処理にダイヤモンド電極の酸化処理による表面改質と、それに伴う電極特性の変化を観察した。酸化処理によって選択性が発現し、これにより生化学物質の分離検出が可能になることを示した。また、表面酸化処理法の違いに起因する表面構造や電気化学特性の違いについて、分光学的手法・電気化学的手法・化学修飾法などを用いて解析した。さらに、酵素を表面に固定化し、修飾電極としての応用を試みた。

2. 表面酸化処理を利用した生化学物質の分離検出

神経伝達物質であるドーパミン(DA)の定量検出法は、医学・生化学の分野で希求されている。しかし、DAの酸化電位が、共存するアスコルビン酸(AA)の酸化電位と近接しているため、両者が共存する溶液における電気化学的な分離検出は、従来の電極材料では不可能であった。そこで、導電性ダイヤモンド電極を用いて、DAの電気化学的な定量検出を試みた。

導電性ダイヤモンド電極は、マイクロ波プラズマCVD法により、シリ

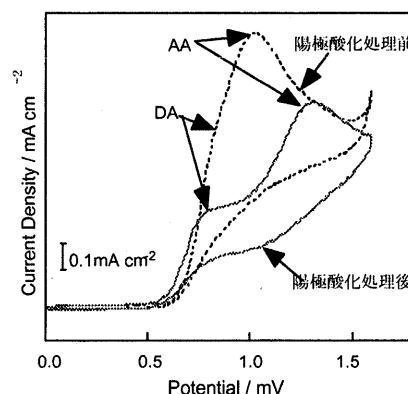


図1 1mM DAと1mM AAを含む0.1M HClO₄溶液のCV

コン単結晶基板上に製膜した。この電極を作用極、白金電極を対極、銀塩化銀電極を参照極に用いた三電極系でのサイクリックボルタンメトリー (CV) およびクロノアンペロメトリー (CA) により、DA の AA との分離検出を試みた。水素末端の導電性ダイヤモンド (As-grown) 電極では、グラッシーカーボン (GC) や白金電極の場合と同様に、DA と AA の酸化電位が近接しているため、CV、CA いずれの手法でも分離検出はできなかった。次に、ダイヤモンド電極に表面酸化処理を施した。酸素末端電極では、AA の酸化ピーク電位が DA のそれより正方向に大きくシフトし、CV においてははっきりとピーク分離が観察できた (図 1)。0.8 V vs. Ag/AgCl での CA 電流値の DA 濃度依存性は良好な直線性を示し、AA 存在下でも nM オーダーまでの測定が可能であった。酸素末端化による AA の阻害効果の抑制は、尿素の検出などにも応用可能である。

3. 終端ダイヤモンド電極の電気化学特性

次に、表面酸化処理による、AA 以外の種々のレドックス種の酸化還元反応速度の変化について調べた。図2に代表的なレドックス種の CV を示す。アニオン性のレドックス種では、表面酸化処理によって CV における酸化還元ピーク電位差 (ΔE_p) が増加し、反応速度が減少したことが確認できた。カチオン性のレドックス種では、酸化処理によって ΔE_p が減少し、反応速度の増加が確認できた。表面酸化処理に伴う ΔE_p 変化のし方は GC の場合とは異なり、静電相互作用による影響が大きいものと考察された。AA は中性の分子であるが、周囲に多くの酸素原子を有する構造のため、分子表面は電子密度が内部より高く負の極性を有し、アニオン性のレドックス種と同様の挙動を示したと考えられる。

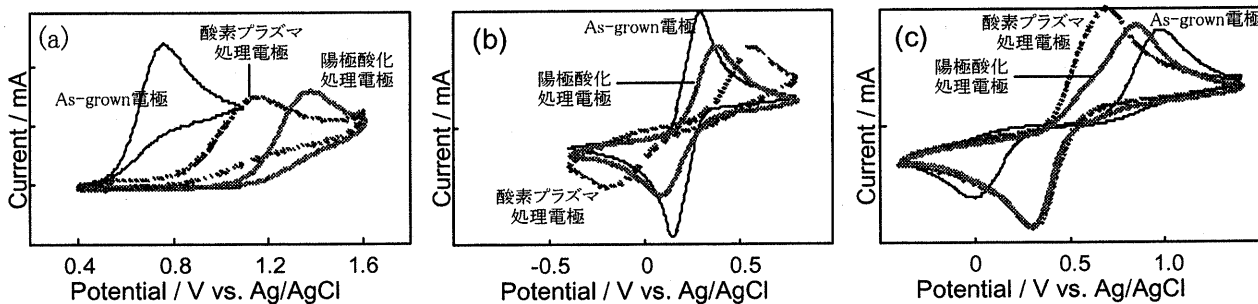


図2 (a)AA, (b)[Fe(CN)₆]^{4-/3-}, (c)Fe^{2+/3+}の CV ((b) in 0.1 M Na₂SO₄, (a)(c) in 0.1M H₂SO₄, at 100 mV/s)

4. 酸化処理法とそれにより生成する表面官能基との相関

酸素プラズマ処理と陽極酸化処理では、AA の酸化反応速度変化の大きさが異なった (図2a)。表面酸化処理法の違いに起因するこのような電気化学特性の違いには、酸化処理により生成する酸素含有官能基の種類や密度の違いが関与すると考えられる。そこで、各表面酸化処理後の電極を、種々の表面分析法により測定し、評価した。

XPS 測定により、表面酸化処理後に表面酸素密度が増大し、酸素含有官能基が生成していることが確認された (図3)。また、酸素プラズマ処理電極の方が陽極酸化処理電極よりも表面酸素密度が高かった。このことは接触角測定によっても裏付けられた。

表面酸素密度が高ければ電極表面の極性はより負になると考えられるが、AA の反応速度減少の度合いは陽極酸化処理電極の方が大きかった。これは、生成した表面酸素含有官能基の種類の違いに由来すると考えられ、陽極酸化処理により極性の大きな酸素含有官能基が生成しやすいと推測される。TDS 測定では、酸素末端ダイヤモンド電極から酸素含有官能基が CO (M/Z=28) として脱離する温度は、酸化処理法の違いに伴い異なった (図4)。このことは、異なる官能基の生成を裏付けるものと考えられる。

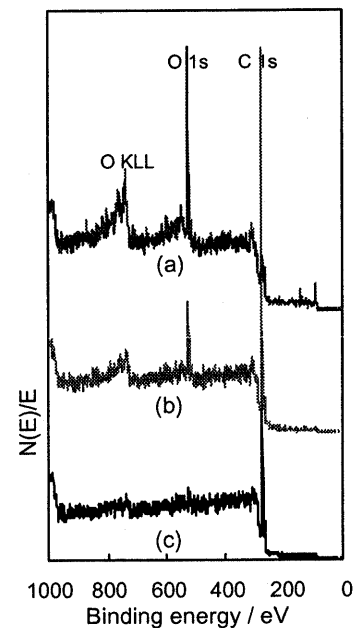


図3 各電極の XPS スペクトル (a) 酸素プラズマ処理電極 (b)陽極酸化処理電極(c)As-grown 電極

さらに、ATR-FTIR 測定により、表面官能基の同定を試みたが、多結晶薄膜であるため散乱が非常に大きいことなどから明瞭な情報を得ることはできなかった。

5. 化学修飾による表面官能基の同定

そこで次に、特定の酸素含有官能基に選択的に反応する化合物による修飾を行い、官能基の同定を試みた。

まず、カルボニル基(C=O)の確認のため、これと選択的に反応するジニトロフェニルヒドラジン(DNPH)による化学修飾を行った。一方、酸素末端電極では修飾後に N1s ピークが増大した。ピーク面積増加量は、陽極酸化処理電極のほうが酸素プラズマ処理電極よりも大きく、より多くの DNPH が導入されることが確認された。電極表面のカルボニル基の存在によって反応が加速される Fe^{2+/3+} の CV から、このことが裏付けられた(図5)。

次に、ヒドロキシル基(C-OH)の確認のため、これと選択的に反応するアミノプロピルトリエトキシシラン(APTES)による化学修飾を行った。酸素末端電極への APTES 修飾では、接触角の増加、XPS スペクトルにおける N1s ピークの増大、および APTES 修飾処理に伴うレドックス種の応答性の変化が、いずれの酸素末端ダイヤモンド電極でも観察された。しかし、酸化処理法の違いによる明確な差は、いずれの測定でも観察できなかった。

以上の結果から、陽極酸化処理の方が酸素プラズマ処理よりカルボニル基をより多く生成できることが示唆された。いずれの酸化処理によってもカルボキシル基(COOH)がほとんど生成しないことは、TDS 測定およびレドックス種の ΔE_p の pH 依存性により裏付けられている。エーテル基(C-O-C)の寄与の有無については直接確認できていないが、総酸素原子密度はプラズマ処理電極の方が高く、ヒドロキシル基の密度に大きな差がみられないことを考慮すると、陽極酸化処理によってエーテル基も多く生成できるとは考えにくい。加えて、カルボニル基の方がエーテル基よりも負の極性が大きいと考えられることから、主としてカルボニル基の生成量の違いが、電気化学的特性の違いに寄与していると考えられる。

6. ダイヤモンド電極表面への酵素の固定化

5節で酸素末端電極にはカルボニル基やヒドロキシル基が存在し、化学修飾が可能であることが確認された。そこで、APTES 末端に存在するアミノ基を利用して酵素の固定化を行い、ダイヤモンド電極のさらなる選択性の付与を試みた。酵素としてフェノールオキシダーゼの一つであるチロシナーゼを用い、有害なフェノール誘導体の検出および定量を試みた。

酵素修飾電極は、APTES 修飾を施した陽極酸化処理電極上で、酵素とグルタルアルデヒドを反応させることにより作製した。ダイヤモンド電極上に薄い膜状に酵素は修飾された。フェノール誘導体を含む溶液中で、未修飾電極では観察できなかった還元電流応答が、修飾電極では観察された(図6a)。フェノール誘導体は、チロシナーゼが触媒する酸化反応によって o-ベンゾキノン誘導体となり、これが電極表面で還元されることにより応答が得られる。さらに、この電極を用い、フローインジェクション分析装置により、フェノール誘導体に対する応答を測定した。フェノール、クレゾール、カテコールそれぞれの、フロー系での応答還元電流の濃度依存性は、100nM-10 μ M の領域で直線性を示した(図6b)。環境ホルモンとして人体への有害性が懸念されているビスフェノール-A も、フェノールと同程度の感度で定量測定が可能であった。

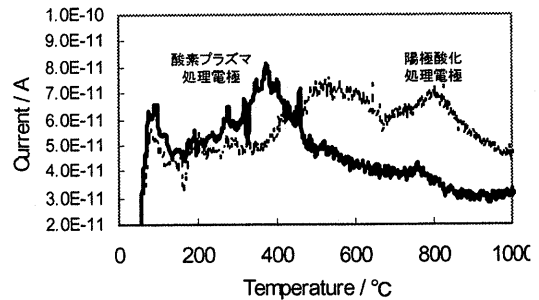


図4 各電極の TDS スペクトル (M/Z=28)

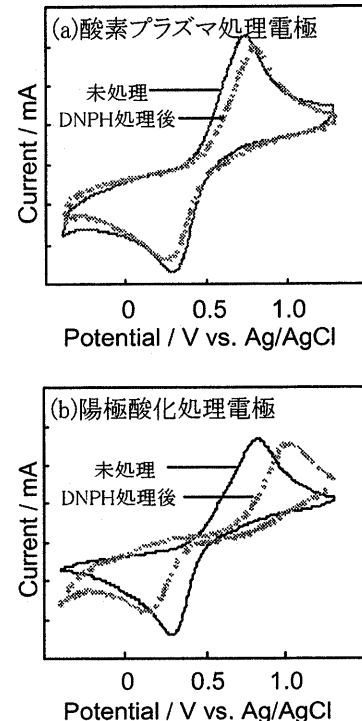


図5 DNPH 処理前後の Fe^{2+/3+} の CV 細実線:酸素末端電極 (a)酸素プラズマ処理 (b)陽極酸化処理 破線:DNPH 処理後

7. まとめ

ダイヤモンド電極におけるレドックス種の酸化還元反応速度は、電極表面を酸素末端化することで変化し、その変化は静電的相互作用に基づいて説明することができた。この静電的相互作用の差を利用して、生体由来サンプル中に共存するAAの妨害を除いて、その他の生体内物質を定量的に分析可能なことを示した。また、酸素プラズマ処理と陽極酸化処理の二種類の方法でダイヤモンド電極を表面酸化し比較した。前者はより高濃度に酸素を導入できるが、後者の方がAAの酸化ピーク電位をより正方向にシフトできることを示した。表面化学修飾法と種々の測定法による解析から、陽極酸化処理によってより多くのカルボニル基を導入できることが確認され、このことが上述の電気化学特性の違いに寄与していることが示唆された。最後に、酸素末端ダイヤモンド電極表面に存在するヒドロキシル基に、架橋剤を用いて酵素を修飾することで、未修飾電極ではなしえない選択性や触媒活性の付与を可能にし、ダイヤモンド電極の応用範囲が広がることを示した。

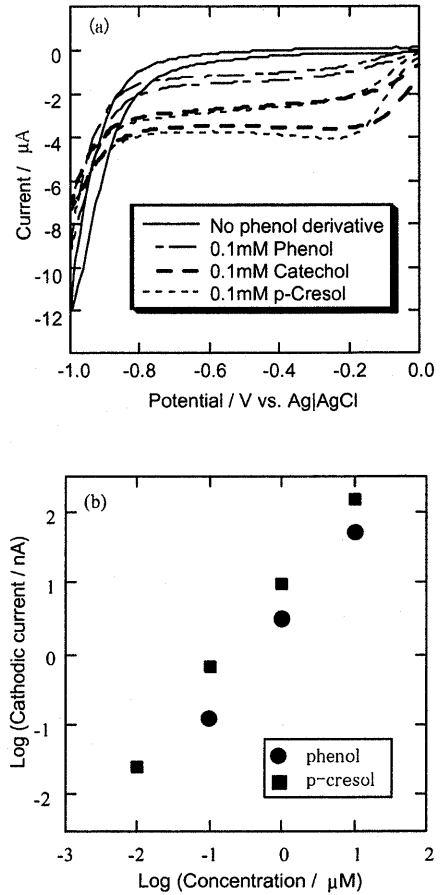


図6 (a)チロシナーゼ修飾ダイヤモンド電極におけるフェノール誘導体のCV
(b)同じ電極における-0.3V vs. Ag/AgClでの還元電流のフェノール、p-クレゾール濃度依存性