

## 論文の内容の要旨

### 論文題目 導電性ダイヤモンド薄膜における電気化学特性と センサ素子の機能化に関する研究

氏 名 寺 島 千 晶

#### 1. 緒言

導電性ダイヤモンド薄膜は、天然ダイヤモンドの持つ優れた物理的、化学的特長を有しつつ導電性を付与した新規な電極材料で、様々な分野で大いに期待されている。これまでに、導電性ダイヤモンド薄膜の電気化学特性として、(i)水溶液中で水の電気分解による酸素発生と水素発生の大電流が大きな過電圧のもとでしか起こらず、非常に広い電位窓を示す、(ii)残余電流が非常に小さい、(iii)天然ダイヤモンドと同様に物理的、化学的に安定である、など電極材として優れた特性を有することが報告されている。また、ダイヤモンド電極は炭素の  $sp^3$  による強固な結合からなり物理的、化学的に不活性であるものの、その最表面はバルクと異なり有機化合物と同様の反応性を示し、比較的簡単に酸化され酸素終端表面となることが報告されて

いる。一旦酸化したダイヤモンド表面の O/C 比は一定で、また四端子法で測定した膜の導電性は酸化前後で不変であることから、酸素終端ダイヤモンド電極は、物理的、化学的、さらに真の意味で電気化学的にも安定な導電性薄膜であると言える。本研究では、ダイヤモンド電極の表面終端を明確に差別化した上で、酸素終端ダイヤモンド電極の電気化学特性を評価し、卓越した特性の出現解析をおこなった。また、耐食性に優れた触媒金属と酸素終端ダイヤモンド電極の複合化により、機能化を図り、センサ素子の一体化を提案した。

## 2. 研究内容

### 2.1 ジスルフィドの電気化学的酸化反応

ジスルフィドはチオールの酸化体であり、その形態はすでに酸化されているので、通常の電極を使用した電気化学的酸化反応は困難とされている。図 1 は各種電極材による酸化型グルタチオン (GSSG) のボルタモグラムである。白金電極では、電極表面に形成された白金酸化物が触媒的に働き、表面酸化物が形成される電位領域でわずかに観察される。また、グラッシーカーボン電極では、電極そのものの酸化や酸素発生が伴うこと、さらに電解生成物の吸着などによって安定した測定は困難である。一方、酸素終端ダイヤモンド電極では、二つの明瞭な酸化波が再現良く観測される。本項では、ダイヤモンド電極で GSSG が反応するメカニズムを解明し、広い電位窓内でどのような反応が生じているか検証した。

ダイヤモンド電極の表面終端の違いが GSSG の電気化学反応に及ぼす影響を調べたところ、水素終端に比べ酸素終端では、より負側に二つの明瞭な酸化波が観測された。酸素終端化すると、ダイヤモンド微結晶面に形成されたカルボニル基やヒドロキシル基などの酸素含有基によって、電極表面が負に帯電し、正に帯電した GSSG 分子との間に電気的な引力が働き、そのイオン - 双極子相互作用は、電気化

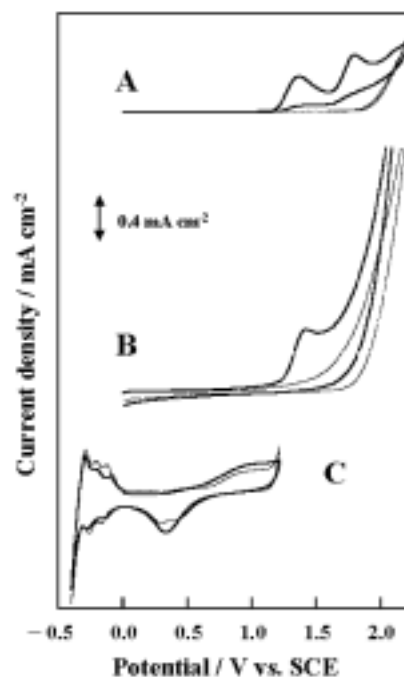
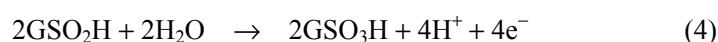
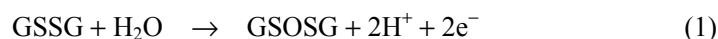


Figure 1. Cyclic voltammograms for 1 mM GSSG in pH 2 Britton-Robinson buffer at (A) anodically oxidized diamond, (B) glassy carbon, and (C) platinum electrodes. The sweep rate was  $0.1 \text{ V s}^{-1}$ . Thin lines represent background current.

学的な酸化反応を促進したと考えられた。

電解生成物を LC-MS/MS で解析した結果，主な反応生成物はグルタチオンのシステイン酸類似化合物であった。質量分析の結果から，酸素終端ダイヤモンド電極上での GSSG の酸化反応機構について，以下の化学式を提案した。



このように水が関与した酸素原子移動反応は水の電気分解によって生成した  $\text{OH}^\bullet$  ラジカルが主に関与していると考えられた。

酸素終端ダイヤモンド電極はジスルフィドに対し明瞭なボルタモグラムを与えた。電極表面の酸素含有基は，酸性溶液中で正に帯電した GSSG との間に静電引力による相互作用を生み出し，電極近傍に引き寄せられたジスルフィドは，水の電解で生じた，ダイヤモンド表面に物理吸着した  $\text{OH}^\bullet$  ラジカルによって，分子内の硫黄原子への酸素原子移動反応により電気化学的に酸化された。

## 2.2 フェノールの電気化学的酸化反応

フェノール類は電気化学的に酸化されると電極表面上に不導体であるポリマ膜を形成する。フェノール類の酸化反応では，最初に一電子反応によりフェノキシラジカルが形成し，引き続き重合または副反応物が生成される。ポリマ重合による電極表面の汚れのため，フェノール類の酸化反応は致命的な問題を抱えている。本項では，酸素終端ダイヤモンド電極を用いたフェノール類の電気化学的酸化反応による，電極応答の安定性を検証した。

図 2A に示すボルタモグラムは，水素終端ダイヤモンド電極による 5 mM の 2,4-ジクロロフェノールを連続で測定したときの一回目と五回目を比較したものである。ダイヤモンド電極でさえも水素終端のときは，サイクルを五回繰り返す間に酸化電流が消失した。酸化還元電流が見られないこと，さらにこのような電極をセルから外すと，見た目で膜状のものが電極表面を覆っていることから，不導体層が形成されている事が分かる。

ここで特筆すべきは，失活した水素終端ダイヤモンド電極をそのままの状態で，2.64 V を印加した陽極酸化処理により，酸化電流が回復した事である（図 2B）。水

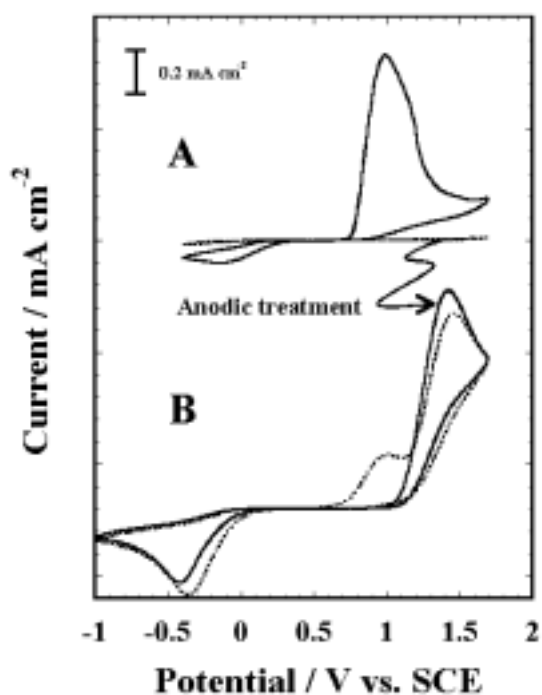
溶液系で高い電位をかけたために、ダイヤモンド電極近傍に  $\text{OH}^\bullet$ ラジカルが発生し、電極表面に付着した不導体層を完全に酸化分解させてしまったと考えられる。さらに、陽極酸化した後では、酸化電位が 1.0 V から 1.4 V に大幅に移動した事も注目すべき点である。電位が変動した要因として、酸素終端ダイヤモンド表面の双極子と溶液内のアニオンや中性分子との間に静電的な斥力が働いたためと考えている。さらに興味ある結果として、酸素終端ダイヤモンド電極では、ボルタモグラムを連続して測定しても酸化電流の減少はほとんど見られなかった(図 2B)。この結果は、フェノールの酸化反応過程において、フェノールそのものや反応生成物の吸着がない事、そして不導体化層の形成がない事を示している。ダイヤモンド表面に形成された酸素含有官能基は、ダイヤモンド微結晶の面に沿って蜜に配列しており、負な表面双極子領域を形成している。それゆえ、この領域がフェノールやその反応物であるフェノキシラジカルを反発し、結果として、吸着がほとんど見られず、また、酸化電位も正側へ移動したと考えられた。

酸素終端ダイヤモンド電極はフェノール類の安定した電気化学反応を可能にした。また、酸素終端ダイヤモンド電極は、比較

的高い酸化電位 (2.64 V vs SCE) を印加しても、電極履歴を変えことなく、その場での再生が可能であった。電気化学的に生成した  $\text{OH}^\bullet$ ラジカルが、電極自身を損傷させることなく不導体化被膜のみを完全に破壊してくれるので、電流応答の回復が可能であった。

### 2.3 ダイヤモンドセンサデバイスの創製と電気化学特性

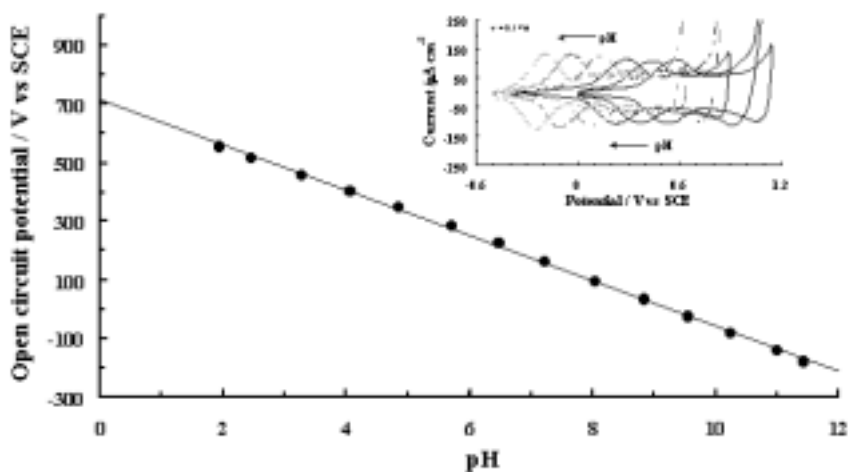
今まで述べてきたように、酸素終端ダイヤモンド電極は卓越した特性を持ち、



**Figure 2.** Cyclic voltammograms for a high-concentration (5 mM) 2,4-dichlorophenol in Britton-Robinson buffer (pH 2) at diamond electrodes. (A) At the as-deposited diamond, due to high concentration, electrode fouling was observed after the fifth cycle. (B) After fouling was observed, the electrode was subjected to electrochemical treatment at 2.64 V for 4 min in order to examine the possibility of reactivation.

優れた電気化学センサ材料と言える。また、酸化イリジウムは導電性貴金属酸化物であり、触媒活性に加えて物理的、化学的に安定で優れた導電性を示すことから、ダイヤモンド同様耐食性に優れた pH センサ材料として知られている。この安定で pH 特性を持つ材料とダイヤモンド電極を複合化させた電極を擬似参照極とし、無垢なダイヤモンド作用極と組み合わせることで、試料の pH に依存しないセンサ素子になると考えた。本項では、このように作製したセンサの電気化学特性を、pH の異なるフェノール溶液に対して測定し、安定な電流応答が得られるかどうかを検証し、半永久的に作動する新規なセンサ素子の提案をおこなった。

酸化イリジウムを微粒子状にダイヤモンド電極に電析させた電極 ( $\Gamma$ ;  $2 \text{ nmol cm}^{-2}$ ) では、Ir(III)/Ir(IV)の酸化還元波の pH 応答性が見られた (図 3 挿入図)。さらに、酸化イリジウムを積層させると ( $\Gamma$ ;  $2.7 \text{ } \mu\text{mol cm}^{-2}$ )、酸化イリジウム修飾ダイヤモンド電極の自然電位と pH の関係は、良好な再現性とネルンスト応答を示した (図 3)。



**Figure 3.** Dependence of rest potential on pH for the iridium oxide modified diamond electrodes. Amount of iridium oxide deposited was  $2.7 \text{ } \mu\text{mol cm}^{-2}$ . (inset) CV behavior for IrOx-BDD electrode ( $\Gamma$ ;  $2 \text{ nmol cm}^{-2}$ ) in various pH solution (pH; 1.8, 3.8, 5.8, 7.7, 9.5, and 11.3).

この pH センサ電極を擬似参照極、酸素終端ダイヤモンド電極を作用極としたときのフロー系でのアンペロメトリック測定をおこなった。時間の経過とともに溶液の pH が変化する系で、クロロフェノールのフローインジェクション測定した結果を図 4 に示す。酸素終端ダイヤモンド電極を作用極、Ag/AgCl を参照極とし、印加電位を  $0.9 \text{ V}$  (a) および  $1.4 \text{ V}$  (b) で測定した結果、 $0.9 \text{ V}$  のときベースラインは安定しているものの、pH が低いときはシグナルが小さく pH が高くなるに従い応答が限界電流値を示すようになった。一方、印加電位が高い場合 (b)、pH が低いときでもクロロフェノール応答は高く一定であった。しかし、ベースラインの上昇が見られ、

また高い残余電流のためにシグナルの減少も見られた。酸素終端ダイヤモンド電極を作用極，酸化イリジウム修飾ダイヤモンド電極を擬似参照極とし，0.9 V を印加した結果 (d)，ベースラインの大きな変動もなく，応答電流も一定であった。

フェノールのような pH 依存性のある試料に対して，pH センサ電極を擬似参照極として使用した結果，フェノールの  $pK_a$  以下では pH に依存しない酸化応答が確認された。この結果は，小型な高性能センサデバイスの実現を示唆するものである。

### 3. 結論

酸素終端ダイヤモンド電極における電気化学反応は，電極表面と反応種との静電相互作用と水の分解で生成した  $OH^\bullet$  ラジカルによる電子授受が関与した特異な反応による事を明らかにした。広い電位窓を活用した電気化学反応が可能であり，貴な酸化還元電位をもつジスルフィドの電気化学的酸化反応が可能であった。また，フェノール類の安定した電気化学反応を可能にし，電極履歴を変えることなくオンラインで再生させることも可能にした。さらに，pH センサ材料である酸化イリジウムと複合させ，擬似参照極として使用できたことは，試料の pH に影響を受けず，電極の安定性に優れた，半永久的に作動する新規なセンサ素子の可能性を示唆していた。

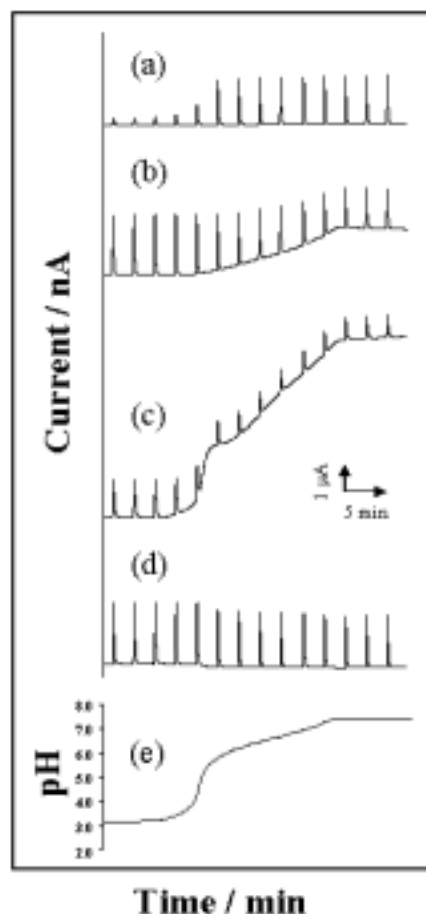


Figure 4. Flow injection analysis and the pH profile in pH gradient program. (a) BDD-WE 0.9 V vs Ag/AgCl, (b) BDD-WE 1.4 V vs Ag/AgCl, (c) GC-WE 1.2 V vs Ag/AgCl, (d) BDD-WE 0.9 V vs IrOx-BDD, and (e) pH profile.