

## 論文の内容の要旨

論文題目 Studies on Electrochemical Reactions on Diamond Electrode  
(ダイヤモンド電極上における電気化学反応に関する研究)

氏 名 小松 真治

### 1. 緒言

ダイヤモンド膜を CVD で合成し、その際にホウ素をドーピングすれば、 $10^{-3} \Omega \text{ cm}$  という抵抗率の低い導電性膜が得られる。この導電性ダイヤモンドは、電気化学用の電極として用いた場合、水溶液中での広い電位窓、低いバックグラウンド電流、耐食性、および外圏型レドックス種に対する速い電子移動反応など、優れた特性を示す。このような特性に基づいて、導電性ダイヤモンド電極は、さまざまな化学物質の電気化学分析および電解に利用されている。本研究では、この導電性ダイヤモンド電極がアルコール酸化に対して不活性であるという更なる性質を利用して、酒類などのようにアルコールを多く含む水溶液中の化学物質の検出を試みる。

また、電気化学分析への応用としては、その応用の範囲を表面修飾を使用することによってさらに広げることに対する興味を持たれている。しかしながら、界面における電子移動などは完全には理解されていない。

本研究では、これらの問題を解決すべく、「(i) ダイヤモンド電極上における複合試料の選択検出として、アルコール-水混合溶液中の電気化学活性な不純物・添加物の高感度検出」、「(ii) ダイヤモンド電極上での有機物電解反応プロセスの解明として、OH ラジカルの検出」、および、「(iii) ダイヤモンド表面の化学修飾による分子デバイスへの応用として、人工脂質キャスト膜中の酸化還元色素の電荷移動プロセス」、を試みた。

### 2. 実験

ホウ素をドーピングしたダイヤモンド薄膜を、マイクロ波プラズマ CVD 法により、*n*-Si (100) 基板上に B/C 比  $10^4$  ppm で成膜した。

### 3. 結果および考察

#### 3-1. アルコール-水混合溶液中の電気化学活性な不純物・添加物の検出

電位窓が広く、バックグラウンド電流の低いダイヤモンド電極は、水溶液中の様々な化合物の電気化学的検出に应用されている。本研究では、アルコール酸化に対して不活性であるという更なる性質を持つダイヤモンド電極を、アルコール水溶液中の酸化還元活性な不純物や添加物の検出に用いる。

アスコルビン酸 (AA) は、ビール、ワインやカクテルなどでも 0.003 %程度含まれている。本研究では、このようにアルコール飲料中の添加物として用いられる AA の分析を意図し、アルコール水溶液中の AA 検出に対するダイヤモンド電極の適性を調べることを目的とする。

0.1 M NaClO<sub>4</sub>を含むエタノール (EtOH) 水溶液中のAAのフローインジェクション分析 (FIA) において電流検出の電極としてダイヤモンド電極あるいはGC電極を用いたときの分析性能の比較をTable Iに示す。ダイヤモンド電極を用いたときには、

Pt電極において観測されるようなEtOH酸化の影響なくAA由来の電流応答を観測することができた。更に、ダイヤモンド電極の低いバックグラウンド電流、小さいバックグラウンドノイズ、および小さいインジェクションノイズのために、GC電極を用いた

**Table I. Comparison of the analytical performance characteristics for diamond and GC electrodes. Detection potential: +0.7 V vs. Ag/AgCl.**

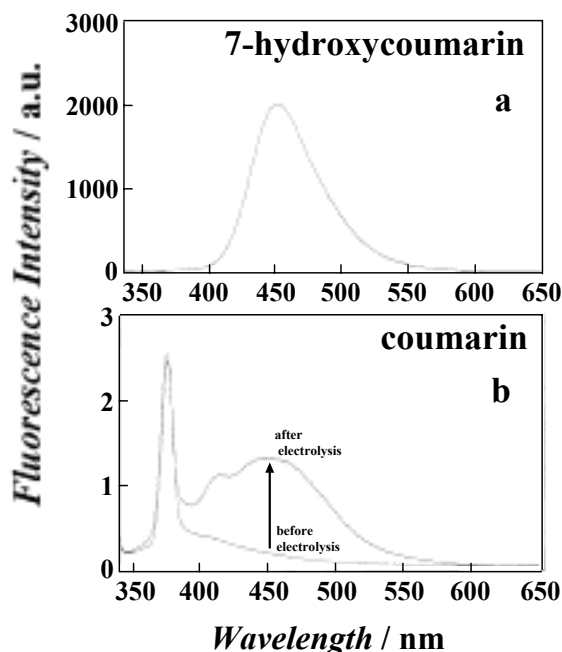
	Diamond	GC
Detection limit / nM	30	300
Sensitivity / nA μM <sup>-1</sup>	21	21
Background current / nA cm <sup>-2</sup>	14	50
Background noise / nA cm <sup>-2</sup>	0.098	1.2
Injection noise / nA cm <sup>-2</sup>	-0.55	-6.2

ときよりも10倍低い検出限界を得ることができた。このことは、純粋な水溶液中においてダイヤモンド電極の検出下限がGC電極のそれよりも4倍低いことにとどまっているGrangerらの結果に比べてダイヤモンド電極使用の有利性を引き出せている。ダイヤモンド電極における感度はGC電極におけるそれと同じであったが、ダイヤモンド電極ではGC電極の場合とは異なり、より小さいバックグラウンド電流のために、30–300 nMという低いAA濃度のときでも電流応答が観測された。これらの結果は、EtOH水溶液中の他の化合物検出に対するダイヤモンド電極の応用の可能性を示唆している。

### 3-2. OH ラジカルの検出

アノード分極したダイヤモンド電極上で生成するOHラジカルの存在が、FótiらやKoppangらによって提案されている。本研究では、ダイヤモンド電極上で生成すると言われているOHラジカルを、クマリンを用いて検出することを目的とする。電解実験は、2室セルを用いて行った。

+2.6 V vs. Ag/AgClにて30分間定電位電解を行ったときの作用極 (WE) 室内のクマリン溶液 (ただし水で1000倍に希釈) の蛍光スペクトルにおいて、電解によって453 nm付近にピークが観測された (Fig. 2b)。対応するOH付加体である7-ヒドロキシクマリンの溶液の蛍光スペクトルでは、455 nm付近に由来のピークが観測された (Fig. 2a)。これらのピーク波長は、互いにほとんど等しいので、この電解における蛍光応答は予想されるOH付加体の生成による応答であると考えられ

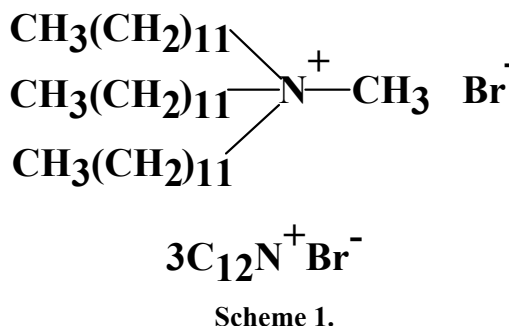


**Fig. 2.** The fluorescence spectrum in 30 min of the potentiostatic electrolysis of 10 mM coumarin derivatives in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (but 1000 times diluted by water) in the WE compartment. Excitation wavelength: 332 nm.

る。したがって、ダイヤモンドアノード上のスピントラップ溶液中において予想される OH 付加体を同定できたと言える。

### 3-3. 人工脂質キャスト膜中の酸化還元色素の電荷移動プロセス

種々の特長を持つダイヤモンド電極を、フラーレン類の新規な電子機能発現のための基板として用いることができれば興味深い。これまでに、グラファイト電極上において、人工脂質 ( $3C_{12}N^+Br^-$ ; Scheme 1) キャスト膜中に取り込まれた  $C_{60}$  が三つの連続した 1 電子移動過程を水系で起こすことが、見い出されている。本研究は、ダイヤモンド電極上の  $3C_{12}N^+Br^-$  キャスト膜中に取り込まれた  $C_{60}$  の電気化学的挙動を水溶液中でキャラクターゼーションすることを目的とする。特に、ダイヤモンド電極と  $C_{60}$  との間の電荷移動機構に着目した。



ダイヤモンド電極あるいはベーサル面パイロリティックグラファイト (BPG) 電極表面上に、0.80 mM  $C_{60}$  + 15.2 mM  $3C_{12}N^+Br^-$ /ベンゼン溶液をキャストし、風乾した。

$3C_{12}N^+Br^-$ 膜で修飾したダイヤモンド電極の negative 電位方向への電位窓は、BPG 電極のときに比べて狭かった。 $C_{60}/3C_{12}N^+Br^-$ 膜で修飾した電極のサイクリックボルタモグラム (CV) を Fig. 3 に示す。-1.35 V までの掃引で、BPG 電極が  $C_{60}$  の準可逆な三つの連続した 1 電子移動過程による酸化還元波を示した (破線) のに対し、ダイヤモンド電極の  $C_{60}^{\cdot-}/C_{60}^{2-}$ 対による酸化還元波は、BPG 電極より negative に極めてブロードに観測された。 $C_{60}/3C_{12}N^+Br^-$ 膜で修飾したダイヤモンド電極の高周波数での  $G_p\omega^{-1}-E$  プロット ( $G_p$ : 交流コンダクタンス,  $\omega$ : 角周波数,  $E$ : 電極電位) は、 $C_{60}$  の第 1 還元 ( $C_{60}^0/C_{60}^{\cdot-}$ ) 波に対応する電位 (-0.2 V) にピークを示した。この電位は、nondiamond carbon impurity 由来の表面準位が存在するエネルギーにも対応する。 $G_p\omega^{-1}-E$  プロットは、-1.1 V 付近にもピークを示し、この電位は膜中の  $C_{60}$  の第 2 還元の存在を示唆している。

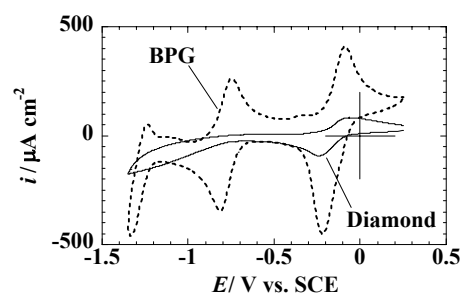


Fig. 3. CVs for a cast film of  $C_{60}/3C_{12}N^+Br^-$  on a diamond and a BPG electrodes in 0.2 M KCl at a scan rate of 100 mV/s.

## 4. まとめ

(i) EtOH-水混合溶液中の AA の FIA において、電流検出の電極にダイヤモンドを用いることによって、Pt 電極上のように溶液中の EtOH の酸化による影響なく溶液中の AA による応答を観測することができた。また、その低いバックグラウンド電流、小さいバックグラウンドのノイズ、および小さいインジェクションノイズによって、GC 電極上よりも低い検出下限で溶液中の AA による応答を観測することができた。このことは、ダイヤモンド電極が、アルコール飲料などのエタノール-水溶液中 AA 分析に関して、

検出下限の点で、GC 電極よりも優れていると推察される。

(ii) クマリンを用いて、その OH 付加体の生成に伴った応答の発現として、水溶液中でアノード分極されたダイヤモンド電極上で生成した OH ラジカルを検出することができた。

(iii)  $C_{60}/3C_{12}N^+Br^-$ キャスト膜修飾ダイヤモンド電極の CV は、1つの準可逆波 ( $C_{60}^0/C_{60}^{\cdot-}$ ) と1つのシグモイダル波 ( $C_{60}^{\cdot-}/C_{60}^{2-}$ ) とからなる2つの酸化還元波を示した。また、 $C_{60}$ の第2還元は、ダイヤモンド電極上の  $3C_{12}N^+Br^-$  に誘発された水素発生と重複している。